

Anionische Dispersionscopolymerisation von Styrol und 1,3-Butadien

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie
der Universität GH Essen

vorgelegt von

Ingo Tausendfreund

aus Essen

Essen 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1998 bis August 2000 am Institut für Technische Chemie der Universität GH Essen unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. F. Bandermann

durchgeführt. Er gewährte mir stets seine volle Unterstützung durch fruchtbare Diskussionen, wertvolle Anregungen und konstruktive Kritik, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

Des Weiteren bedanke ich mich bei

Herrn Prof. Dr. H.W. Siesler für die Bereitschaft, das Korreferat trotz der geografischen Distanz zu übernehmen,

Herrn Prof. Dr. Hasselbrink für das Überlassen des Ramanspektrometers,

Herrn Dipl.-Ing. Elmar Jansen vom Institut für Kunststoffverarbeitung der RWTH-Aachen für das Anfertigen der REM- und TEM-Analysen,

Herrn Dipl.-Ing. Dieter Jacobi für die zuverlässige und zügige Aufnahme der Gelpermeationschromatogramme,

Frau Olivia Agsten für die gewissenhafte Durchführung der Trübungtitrationen,

Herrn Dipl.-Chem. Michael Kleimann für die sehr gute Zusammenarbeit beim Einsatz der Ramanspektroskopie,

Frau Ina Jendrilek und Dipl.-Chem. Michael Stenert für die spontane Bereitschaft diese Arbeit Korrektur zu lesen

und den ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern des Arbeitskreises, mit denen ich stets fruchtbare Diskussionen führen konnte und die für eine freundliche Arbeitsatmosphäre gesorgt haben.

Meiner Frau gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	I
2	Einleitung	1
3	Zielsetzung	8
4	Grundlagen	10
4.1	Definition	10
4.2	Reaktionsstart und Heterogenisierung	12
4.3	Aufbau und Funktion des Dispergators	14
4.4	Orientierung der wachstumsaktiven Kettenenden	20
4.5	Endgruppenfunktionalisierung und Copolymerisation	26
4.6	Kinetik der Copolymerisation von Styrol und Butadien	27
5	Wahl der Versuchsparameter	30
5.1	Einführung	30
5.2	Dispergatorwahl	30
5.3	Lösungsmittelwahl	32
5.4	Phasendiagramme	35
5.4.1	Vorbetrachtungen	35
5.4.2	Vorversuche	36
5.4.2.1	Löslichkeitsverhalten von Poly(butadien)	36
5.4.2.2	Löslichkeitsverhalten von Poly(styrol)	38
5.4.2.3	Löslichkeitsverhalten des Dispergators	38
5.4.3	Ermittlung der Phasendiagramme	39
5.4.3.1	Vorgehensweise	40
5.4.3.2	Darstellung der Phasendiagramme	41
5.4.3.3	Temperaturabhängigkeit	42
5.4.3.4	Umsatzabhängigkeit des Fällungspunktes	43
5.4.3.5	Umsatzabhängigkeit des Fällungspunktes für verschiedene Alkane	45
5.4.3.6	Umsatzabhängigkeit des Fällungspunktes für verschiedene Temperaturen	47
5.5	Temperaturwahl	49
5.6	Zusammenfassung der gewählten Versuchsparameter	51
6	Planung und Entwicklung einer Kleintechnikumsanlage	52
6.1	Vorbetrachtungen	52
6.2	Forderungen an die zu entwickelnde Kleintechnikumsanlage	52
6.3	Umsetzung der Forderungen	53
6.4	Probenentnahmesystem	56
6.5	Butan/Pentan-Reinigungsapparatur	58
6.6	Butadienreinigung	60
6.7	Prozesskontrolle mittels Ramanspektroskopie	62

6.7.1	Vergleich von MIR-, NIR- und Ramanspektroskopie	63
6.7.2	Messprinzip	65
6.7.3	Messaufbau	67
6.7.4	Auswerteprinzip	68
6.7.5	Problematik des "fouling"	69
6.8	Reaktorvorbereitung	71
7	Versuchsplanung	73
7.1	Vorbetrachtung	73
7.2	Homopolymerisation von Styrol	73
7.3	Copolymerisation von Styrol und Butadien	77
7.3.1	Verfahrenstechnische Möglichkeiten	78
7.3.2	Bestimmung des Polymerisationsverhaltens	80
8	Versuchsdurchführung	84
8.1	Vorbetrachtung	84
8.2	Homopolymerisation von Styrol	84
8.2.1	Prüfung von Butan und Pentan als kontinuierliche Phase	84
8.2.1.1	Butan als kontinuierliche Phase	85
8.2.1.2	Pentan als kontinuierliche Phase	86
8.2.2	Halbkontinuierliche Polymerisation von Styrol	87
8.2.2.1	Verteilung des Dispergators auf vorgelegtes und nachdosiertes Styrol	88
8.2.2.2	Vorlage von Styrol mit Dispergator und Zufuhr reinen Styrols	89
8.2.3	Copolymerisation von Styrol und Butadien	90
8.2.3.1	Darstellung von Diblockcopolymeren	90
8.2.3.2	Darstellung von Triblockcopolymeren durch sukzessiven Aufbau	92
8.2.3.3	Darstellung von Triblockcopolymeren unter Ausnutzung der Polymerisationskinetik	93
9	Auswertung und Diskussion	95
9.1	Vorbetrachtung	95
9.2	Verfahrenstypunabhängige Auswertung	95
9.2.1	Ansetzen der Reaktionsmischung	95
9.2.2	Bestimmung der Fällungsmolmasse	97
9.3	Auswertung der Versuchsklassen	98
9.3.1	Homopolymerisation von Styrol in Pentan und Butan	98
9.3.2	Halbkontinuierliche Homopolymerisation von Styrol	101
9.3.3	Synthese von Di- und Triblockcopolymeren aus Styrol und Butadien durch sukzessiven Blockaufbau	109
9.3.4	Synthese von Triblockcopolymeren unter Ausnutzung der Copolymerisationskinetik von Styrol und Butadien	112
10	Ramanauswertung	118
10.1	Problematik des Phasenumschlags	119
10.2	Ergebnisse der Reaktionsverfolgung mit Ramanspektroskopie	121
10.2.1	Homopolymerisation von Styrol	122

10.2.2	Halbkontinuierliche Polymerisation von Styrol	123
10.2.3	Reaktionsverfolgung der Diblockcopolymersynthese	125
10.2.4	Reaktionsverfolgung der Triblockcopolymersynthese	126
10.3	Lasereinfluss	129
10.4	Diskussion und Ausblick für die Ramanspektroskopie	130
11	Polymerisationsverhalten	132
11.1	Vorbetrachtung	132
11.2	Lokalisierung der wachstumsaktiven Kettenenden	132
11.3	Bestimmung des Agglomerisationsvorgangs	136
11.4	Bestimmung des Agglomerisationspunktes	140
12	Recycling von Butan und Pentan	143
13	Ausblick	146
14	Literaturverzeichnis	148
15	Anhang	152

1 Zusammenfassung

Diese Arbeit behandelt die anionische Dispersionspolymerisation von Styrol und die anionische Dispersionscopolymerisation von Styrol und Butadien in niedrigsiedenden Alkanen.

Die unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten interessanten Homologen Butan und Pentan wurden bezüglich ihrer Eignung als kontinuierliches Medium geprüft. Dafür wurden die Phasendiagramme von Butan bzw. Pentan mit Styrol und Polystyrol ermittelt und denen von Hexan bzw. Heptan mit Styrol und Polystyrol vergleichend gegenübergestellt. Aus den Phasendiagrammen konnten einerseits optimale Reaktionsmischungen für die Darstellung stabiler Dispersionen vorhergesagt werden, andererseits dienten sie als Grundlage für das Aufstellen von Formeln zur Berechnung des Umsatzes am Fällungspunkt in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches.

Die ermittelten Gemischzusammensetzungen (für Butan und Pentan) wurden bezüglich ihrer Eignung zur Darstellung stabiler Dispersionen bei der anionischen Dispersionspolymerisation von Styrol in einer Kleintechnikumsanlage bei ausgewählten Versuchsbedingungen untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass Pentan einheitliche Dispersionen bildete, während Butan große, unregelmäßige Aggregate – aus vielen Kugeln bestehend – hervorbrachte. Butan erwies sich also unter den vorliegenden Versuchsbedingungen (vor allem in Hinblick auf den verwendeten Dispergator) als ungeeignet.

Für die Homopolymerisation von Styrol wurde die halbkontinuierliche Dispersionspolymerisation zur Erzielung eines hohen Feststoffgehalts in der resultierenden Reaktionsmischung untersucht. Dabei wurde ermittelt, wie die Zugabe des Monomers erfolgen und der Dispergator optimal eingesetzt werden sollte. Es stellte sich heraus, dass Styrol nur mit dem entsprechenden Alkan verdünnt zur Dispersion gegeben werden darf.

Im Falle der technisch besonders interessanten Copolymerisation von Styrol und Butadien wurde die verfahrenstechnische Umsetzbarkeit geprüft sowie eine Obergrenze für den Einbau von Butadien in das Copolymer ermittelt. Verfahrenstechnisch erwies sich die anionische Copolymerisation von Styrol und Butadien als sehr flexibel für die Darstellung von Di- und Triblockcopolymeren. Eingeschränkt wird die Anwendbarkeit allerdings durch den maximal einstellbaren Butadienanteil im Polymerisat, dessen Überschreiten sich durch

starke Agglomeration der Reaktionsmischung bemerkbar machte. Es wurde festgestellt, dass nicht der Massenanteil an Butadien in Gewichtsprozent, sondern die Molmasse des erzeugten Butadienblocks die dominierende Einflussgröße war. Auch bei Gewichtsanteilen von 20% Poly(butadien) konnte keine Agglomeration beobachtet werden, wenn die Länge des Poly(butadien)blocks weniger als 8.000 g/mol betrug. Dagegen führten Poly(butadien)-Molmassen von mehr als 10.000 g/mol immer zur Bildung von Agglomeraten, auch wenn der Butadienanteil unter 8% lag.

Für die bei der Agglomeration ablaufenden Prozesse konnten anhand von REM-Aufnahmen und anderen Untersuchungen Hypothesen aufgestellt werden, die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Polyanionen verschiedener Partikel bei den Agglomerationsvorgängen deutlichen Einfluss zusprechen. Durch die Copolymerisation waren darüber hinaus Aufschlüsse über den Polymerisationsort bei der ADP möglich. Entgegen der in der Literatur weitläufig vertretenen Ansicht, dass die wachstumsaktiven Zentren auf der Oberfläche der Partikel sitzen, konnte durch TEM-Untersuchungen der Copolymerisate gezeigt werden, dass die Polyanionen in Form von Clustern gleichmäßig auf das Kugelvolumen der Partikel einschließlich deren Oberfläche verteilt sind.

Da für technische Anwendungen die Kreislaufführung von Lösungsmitteln bedeutend ist, wurde diese im Rahmen der Arbeit untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass sich Butadienreste in dem recycelten Lösungsmittel (Butan/Pentan) äußerst negativ auf die späteren anionischen Dispersionspolymerisationen (Fällungszeitpunkt) auswirkten. Daraus konnte auch auf Folgen der *in-situ* Darstellung eines Dispergators mit Butadien geschlossen werden, da auch dann Reste dieses Monomers in die Reaktionsmischung gelangen würden.

Für die oben angesprochene verfahrenstechnische Umsetzung der Copolymerisation von Styrol und Butadien war eine leistungsfähige Online-Analytik erforderlich, die ohne einen Eingriff in das Reaktionssystem zuverlässig Daten über die zeitabhängigen Konzentrationsverhältnisse der Reaktionsmischung lieferte. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dafür die Ramanspektroskopie gewählt. Es war möglich, Konzentrations-Zeit-Verläufe online zu überwachen und die Daten unmittelbar für die Prozesssteuerung (verfahrenstechnische Darstellung von Triblockcopolymeren) zu nutzen. Mit einer über Lichtleiter vom

Spektrometer getrennten Ramansonde konnte die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches sowohl vor als auch nach dem Phasenumschlag ermittelt werden. Die durch andere Analysenverfahren ermittelten Polymerdaten belegten, dass die Prozessverfolgung erfolgreich war.

Es wurde bei den ramanspektroskopischen Untersuchungen festgestellt, dass die Qualität und Zuverlässigkeit der Spektren (Signal-Rausch-Verhältnis, Auflösung der einzelnen Banden) stark von der Leistung des eingesetzten Lasers abhängt. Leider ist es nicht gelungen, Styrol und Butadien nebeneinander zeitlich zu verfolgen, da sich die notwendigen Banden stark überlagerten.

2 Einleitung

Der Gesamtkunststoffverbrauch belief sich im Jahr 1999 auf ca. 165 Millionen Tonnen. Die Spitzenreiter waren dabei das Poly(ethylen) (PE) mit 46 Millionen Tonnen, das Poly(propylen) (PP) mit 26,5 Millionen Tonnen, das Poly(vinylchlorid) (PVC) mit 24,5 Millionen Tonnen sowie das Poly(styrol) (PS, XPS und EPS) einschließlich seiner Butadien Copolymerisate (HIPS und SB) mit 12,5 Millionen Tonnen weltweitem Verbrauch. Damit decken diese vier Polymerklassen 109,5 Millionen Tonnen und damit rund zwei Drittel des jährlichen Kunststoffbedarfs ab.

Trotz des Verlustes von Marktanteilen an PE, PP sowie Poly(ethylenterephthalat) (PET) stieg der absolute Verbrauch von Poly(styrol) in den letzten Jahren an. Hauptanwendungsfelder sind Kühl- und andere Elektrogeräte, Elektronik, CD-Hüllen sowie Lebensmittelverpackungen. Die wichtigsten Einflussgrößen für den möglichen Gewinn bei der Produktion sind die Rohstoffkosten, das Polymerisationsverfahren und der für das Produkt erzielbare Preis. Mitte 1999 kostete eine Tonne Styrol ca. 400 Euro, während sich der Marktpreis von Standard-Poly(styrol) auf ungefähr 650 Euro belief. Höhere Preise lassen sich vor allem für Polymere mit besonderen Eigenschaften, die eine Anwendung in den Feldern Zahntechnik, Oberflächenbeschichtungen, Medizin, Biochemie oder ähnlichem eröffnen, realisieren.^[1]

Für die drei zuletzt genannten Anwendungsgebiete ist es häufig erforderlich, dass die Polymerisate bestimmte funktionelle Gruppen tragen, die als biochemischer Rezeptor fungieren bzw. sich chemisch an Oberflächen binden. Derartige Gruppen definiert in ein fertiges Polymer (z.B. Standard-Poly(styrol)) einzuführen, bereitet große Schwierigkeiten und ist meist sehr aufwendig. Wesentlich günstiger ist es, wenn das Polymer direkt bei der Synthese mit der gewünschten Funktionalität ausgestattet wird.^[2]

Ein Verfahren, das die Möglichkeit zum Einführen von diversen funktionellen Gruppen bietet, die anschließend (beispielsweise) mit biochemischen Substraten umgesetzt werden können, ist die anionische Polymerisation.^[3] Darüber hinaus macht dieses Polymerisationsverfahren eine Vielzahl von Copolymeren zugänglich.^[4-6] In Copolymeren werden Monomere kombiniert, deren Homopolymere besondere Eigenschaften wie hohe optische Transparenz, Elastizität oder Härte besitzen. Durch die Kombination wird versucht, ein

Polymer maßzuschneidern, das eben diese Eigenschaften vereint. Dieses chemische Mischen von Polymeren hat den Vorteil, dass aufgrund der chemischen Bindung zwischen den verschiedenen Monomereinheiten keine makroskopische Separation in die jeweiligen Homopolymeren stattfinden kann, wie es bei physikalischen Mischungen (Blends) mitunter beobachtet wird.^[7-8] Möglich sind jedoch Entmischungen von Copolymeren (vor allem Blockcopolymeren) auf mikroskopischer Ebene, die zu bestimmten Polymerstrukturen führen. Zugänglich sind mit der anionischen Copolymerisation unter anderem Blockcopolymere, die mit radikalischer Polymerisation so nicht darstellbar sind.^[9]

Die anionische Polymerisation ist jedoch nicht auf alle Monomere anwendbar. Vor allem Monomere mit elektrophilen Gruppen wie Ester oder Carbonylverbindungen (zum Beispiel Acrylate) scheiden aus oder können nur unter hohem Aufwand (sehr tiefe Temperaturen, Zusatz bestimmter Additive) mit mäßigem Erfolg polymerisiert werden. Ein weiterer Nachteil der anionischen Polymerisation sind die mit diesem Verfahren einhergehenden hohen Reinheitsanforderungen (vor allem in Bezug auf Feuchtigkeit, Sauerstoff und Kohlendioxid) an Edukte, Lösungsmittel und Apparate. Aus diesem Grund kommen für die anionische Polymerisation auch keine Verfahren in Frage, bei denen wie bei der Emulsions- oder Suspensionspolymerisation Wasser als kontinuierliche Phase verwendet wird, in der dann die Monomertröpfchen in Substanz (vom Wasser gut gekühlt) polymerisieren. Stattdessen wird üblicherweise die Lösungspolymerisation angewandt.^[6] Die Polymerisation in Lösung weist den wirtschaftlichen Nachteil auf, dass einerseits große Mengen an hochreinem Lösungsmittel bereitgestellt werden müssen und diese andererseits nach der Polymerisation eine Abtrennung vom Polymer (eindampfen und trocknen) unter hohem Energie- und Zeitaufwand erforderlich machen. Gleichzeitig limitiert die hohe Viskosität von konzentrierten Polymerlösungen den maximal erzielbaren Feststoffgehalt der Reaktionsmischung. Je höher der Feststoffgehalt ist, desto höher ist der Materialdurchsatz und damit die Raum-Zeit-Ausbeute. Ferner ergeben sich Schwierigkeiten bei der Durchmischung, der Abfuhr von Reaktionswärme und der Reaktionskontrolle. Lösungen mit niedrigen Polymerkonzentrationen sind bedeutend einfacher zu handhaben (z.B. bezüglich Misch- und Pumpbarkeit), jedoch aufgrund geringerer Raum-Zeit-Ausbeuten unwirtschaftlich. An den Prozess des Eindampfens und Trocknens schließt sich das Erfordernis der Formgebung an. Für viele Anwendungen ist es notwendig, die Polymere in einer bestimmten Verteilung vorliegen zu haben. Aufgrund des

günstigen Verhältnisses von Volumen zu Oberfläche haben kugelförmige Partikel meist die beste geometrische Gestalt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die anionische Polymerisation für viele expandierende Anwendungsfelder Polymere zugänglich macht, die aufgrund besonderer Eigenschaften – wie sie durch Copolymerisation maßgeschneidert werden können – oder durch das Tragen (essentieller) funktioneller Gruppen – die später beispielsweise als biochemischer Rezeptor fungieren können –, mit kaum einem anderen Verfahren so gezielt synthetisierbar sind. Der Umstand, dass die anionische Polymerisation bevorzugt in Lösung erfolgt, weist einige wirtschaftliche Nachteile auf, die dadurch reduziert werden könnten, dass die Reaktion nicht mehr in Lösung, sondern – analog zur Emulsions- oder Suspensionspolymerisation – heterogen durchgeführt wird. Eine heterogene anionische Polymerisation böte bezüglich der Abtrennung des Polymerisats (überwiegend mechanisch statt ausschließlich thermisch) sowie der realisierbaren Feststoffgehalte (Polymerdispersionen sind auch bei sehr hohem Feststoffgehalt relativ niedrig viskos) Vorteile gegenüber der Lösungspolymerisation. Ein derartiges Verfahren ist die anionische Dispersions(co)polymerisation, die nicht Wasser, sondern Aliphaten als kontinuierliche Phase verwendet. Während bei der in Wasser stattfindenden Emulsions- und Suspensionspolymerisation die für die Dispergierung notwendigen Tenside nach der Polymerisation in der Regel (es sei denn, sie stören nicht) ausgewaschen werden müssen, verwendet man bei der anionischen Dispersionspolymerisation Diblockcopolymere, die – im Optimalfall – die Eigenschaften des Produktes sogar verbessern können. Reaktionsprodukt sind kugelförmige, in der flüssigen Phase dispergierte Polymerpartikel (wobei der Durchmesser durch Wahl geeigneter Verfahrensparameter in weiten Bereichen steuerbar ist), die durch Sedimentation, Zentrifugation oder auch Filtration abgetrennt und weiterverarbeitet werden können.

Die anionische Dispersionspolymerisation war in der Vergangenheit Thema einiger Patente und Publikationen. In den Patenten wurden sowohl Homopolymerisationen von Styrol und anderen Vinylaromaten als auch Copolymerisationen von Styrol mit konjugierten Dienen wie Butadien rechtlich für die alleinige gewerbliche Nutzung durch die Inventoren (maßgeblich BASF AG und Mobil Oil Corporation) gesichert. Der Schutz erstreckt sich dabei auf alle aliphatischen und olefinischen Kohlenwasserstoffe mit drei bis acht

Kohlenstoffatomen als kontinuierliches Medium in einem Temperaturbereich von 0 bis 100°C. Bei den Homopolymerisationen von Styrol (oder anderen Vinylaromaten) genießen sowohl dis- als auch halbkontinuierliche Verfahren mit und ohne Zusatz polarer Additive (z.B. Tetrahydrofuran) Patentschutz. Der Anteil an Poly(styrol) in der vollständig umgesetzten Reaktionsmischung variiert dabei zwischen 10 und 60%.^[10-12]

Im Rahmen der Copolymerisationen von Styrol mit Butadien werden Verfahren zur Darstellung statistischer Copolymerisate unter Einsatz polarer Additive vorgestellt.^[13-14] Des Weiteren sind auch Di-, Tri- und Mehrblockcopolymere der beiden Monomerguppen (Vinylaromaten und konjugierte Diene) patentrechtlich erfasst. Dabei wird zwischen den beiden verfahrenstechnischen Varianten des sukzessiven Blockaufbaus und der Ausnutzung der Copolymerisationskinetik für die Generierung von Mehrblockcopolymeren unterschieden.^[15-18]

Bei den Publikationen sind die Arbeiten von El-Aasser et al., Quirk et al. und Jungahn Kim et al. am umfassendsten. Gegenstand der Untersuchung waren vornehmlich verschiedene Dispergatorsysteme, Teilchengrößen und Größenverteilungen, der Einfluss diverser Versuchsparameter wie Temperatur, Initiator-, Dispergator- und Monomerkonzentration auf den Zeitpunkt des Phasenumschlags sowie die Lokalisierung der wachstumsaktiven Kettenenden.^[19-22]

3 Zielsetzung

Die am Ende der Einleitung (Kapitel 2) vorgestellten Patente und Publikationen suggerieren, dass im Bereich der anionischen Dispersions(co)polymerisation von Styrol bzw. Styrol und Butadien sämtliche Punkte, die für eine technische Nutzung von Bedeutung sind, bereits behandelt wurden. Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch, dass vor allem im Bereich der Patentansprüche durchaus noch Klärungsbedarf besteht. So wird beispielsweise der Anspruch erhoben, sämtliche Alkane und Alkene mit drei bis acht Kohlenstoffatomen als kontinuierliches Medium zu erfassen, jedoch beziehen sich alle vorgestellten Experimente auf Hexan. Ferner wird kein Experiment mit Reaktionstemperaturen über 65°C vorgestellt, obwohl sich der Patentschutz auf bis zu 100°C erstreckt. Weiterer Aufklärungsbedarf ergibt sich im Bereich des Monomergehalts der Reaktionsmischung sowie der Obergrenze des Butadiengehalts im darzustellenden Polymerisat.

Diese Feststellungen waren Motivation der vorliegenden Arbeit, deren Ziel das Erlangen eines besseren sowie tiefgreifenderen Verständnisses der Polymerisationsvorgänge und der Rahmenbedingungen (Art des kontinuierlichen Mediums, Monomerkonzentration usw.) war.

Dafür sollten die Homopolymerisation von Styrol sowie die Erzeugung von Di- und Triblockcopolymeren bei der Copolymerisation von Styrol und Butadien bei der anionischen Dispersions(co)polymerisation untersucht werden. In diesem Zusammenhang war es daher von Interesse, folgende Kernanliegen zu behandeln:

- Auswahl eines geeigneten, mit geringem Energie-, Zeit- und apparatetechnischen Aufwand aus dem fertigen Produkt entfernbaren Lösungsmittel als kontinuierliche Phase (Tiefsieder)
- Ermittlung optimierter Gemischzusammensetzungen auf der Grundlage von zuvor zu bestimmenden Phasendiagrammen
- Auswahl und Synthese eines geeigneten Dispergators
- Aufbau einer Kleintechnikumsanlage für die Durchführung der Untersuchungen unter produktionsnahen Bedingungen

- Anwendung der Ramanspektroskopie bei der Online-Prozesskontrolle und Prüfung auf ihre Eignung für die Homopolymerisation von Styrol und die Copolymerisation von Styrol und Butadien
- Entwicklung und Prüfung einer Kreislaufführung des eingesetzten Lösungsmittels
- Klärung des Polymerisationsverhaltens bezüglich Dispersionsentstehung, Polymerisationsort, Agglomerationsvorgängen
- Bestimmung der Leistungsgrenze des Verfahrens bei der anionischen Dispersionscopolymerisation von Styrol und Butadien
- Optimierung halbkontinuierlicher Verfahren zur Erzielung von Dispersionen mit hohem Feststoffgehalt
- qualitative Ermittlung kinetikrelevanter Aspekte
- Ausarbeitung einer Empfehlung für die technische Umsetzung der anionischen Dispersions(co)polymerisation von Styrol bzw. Styrol und Butadien

In der Arbeit sollte weitgehend darauf verzichtet werden, in der Literatur beschriebene Experimente nachzuempfinden. Daher werden keine Fragen bezüglich der Steuerung der Partikelgrößen und Größenverteilung aufgegriffen, die auf eine Optimierung des Dispergatorsystems hinauslaufen und bereits von vielen Autoren behandelt wurden.

4 Grundlagen

4.1 Definition

Für radikalische Polymerisationen sind viele Verfahren bekannt, die in heterogenen Reaktionssystemen Polymere in Form von Dispersionen bilden. Die Partikel weisen je nach Methode Größen von wenigen Nanometern (Mikroemulsion) bis zu einigen Millimetern (Suspensionspolymerisation) auf. Die sich an den Polymerisationsprozess anschließende Aufarbeitung hängt wesentlich von der späteren Verwendung des Produkts und des gewählten Verfahrens ab. Im Falle der Emulsionspolymerisation kann die entstandene Dispersion direkt (z.B. als lösungsmittelfreie Wandfarbe) verwendet werden oder muss – wenn das reine Polymer gewünscht ist – zunächst gebrochen, das Produkt durch Waschen von Emulgatoren befreit und schließlich getrocknet werden.

Die Suspensionspolymerisation liefert dagegen ein durch Filtration leicht abtrennbares Polymerisat, welches in einem Trocknungsprozess von anhaftender und eingeschlossener Feuchtigkeit befreit werden muss. Gegenüber der Polymerisation in Lösung entstehen jedoch bei weitem geringere Kosten, da die thermische Abtrennung des Lösungsmittels entfällt.^[23-31]

Ein Verfahren, das gegenüber den radikalischen Prozessen einige Vorzüge aufweist, ist die anionische Polymerisation. Im Falle der mit Butyllithium initiierten Reaktion besteht die Möglichkeit zur Endgruppenfunktionalisierung der erzeugten Polymerketten, zur Darstellung von Blockcopolymeren sowie der genauen Einstellung der Molmasse. Die generierten Polymerketten sind bezüglich Zusammensetzung, Struktur und Länge sehr einheitlich. Nachteilig wirkt sich die extreme Empfindlichkeit des Verfahrens gegenüber Verunreinigungen wie protischen Lösungsmitteln (Wasser, Säuren und Alkoholen), elektrophilen Verbindungen (Kohlendioxid, Aldehyde, Ketone, Ester) und Oxidationsmittel (Sauerstoff) aus. Üblicherweise wird die anionische Polymerisation in Lösung durchgeführt, wobei als Monomere Vinylverbindungen mit elektronenziehenden oder resonanzstabilisierenden Gruppen geeignet sind. Im Falle der Styrolpolymerisation werden bevorzugt Cyclohexan und Toluol als Lösungsmittel und lithiumorganische Verbindungen – meist n-Butyllithium oder sec-Butyllithium – als Initiatoren verwendet.^[5-6]

Die Kombination der Vorzüge der heterogenen Prozesse mit denen der anionischen Polymerisation führte zur anionischen Dispersionspolymerisation, welche Ende der 60er Anfang der 70er Jahre erstmalig in Forschungsinstituten untersucht und in der Fachpresse publiziert wurde.^[2, 32-34]

Die Polymerisation wird in einer flüssigen Phase durchgeführt, die für das Monomer Löser und für das Polymer Nichtlöser¹ ist. Versetzt man beispielsweise eine Lösung von Styrol in einem Aliphaten wie Hexan mit sec-Butyllithium, so färbt sich die homogene Reaktionsmischung aufgrund der durch die Startreaktion erzeugten Styrylanionen spontan gelb-orange. Beim Erreichen eines kritischen Polymerisationsgrades tritt die Ausfällung von unlöslichem Oligo(styryl)lithium ein, welches sehr schnell aggregiert und zu einer klaren, farblosen Hexanphase sowie einer orangen Feststoffphase führt. Die Polymerisation findet daraufhin ausschließlich in der festen, zunächst klebrigen Phase statt, die sich am Rührorgan, an Einbauten oder der Reaktorwandung unkontrolliert abscheidet. Durch den Zusatz eines geeigneten Dispergators zur Reaktionsmischung kann die Ausfällung so gesteuert werden, dass einheitliche, nicht agglomerierende Polymerpartikel entstehen – eine Dispersion. In den folgenden Abschnitten wird der derzeitige Forschungsstand bezüglich wesentlicher Fragestellungen der anionischen Dispersionspolymerisation vorgestellt. Behandelt werden:

- Reaktionsstart und Heterogenisierung
- Aufbau und Funktion des Dispergators
- Orientierung der wachsenden Ketten
- Endgruppenfunktionalisierung und Copolymerisation

¹ Wenn in dieser Arbeit von Lösungsmitteln die Rede ist, so ist damit die flüssige (kontinuierliche) Phase gemeint, obwohl diese Nichtlöser für Poly(styrol) ist. Sie löst allerdings Styrol und Dispergator, weshalb die Bezeichnung Lösungsmittel nicht falsch ist.

4.2 Reaktionsstart und Heterogenisierung

Die in der Literatur beschriebenen Reaktionssysteme bestehen in der Regel aus n-Hexan als Lösungsmittel, einem Vinylmonomer wie Styrol, Divinylbenzol (DVB) (DVB wird meist mit Styrol copolymerisiert, um über die zweite funktionelle Gruppe des DVB die Vernetzung des entstehenden Polymers zu erreichen) oder α -Methylstyrol und einem Dispergator, auf dessen Eigenschaften und Funktion in Kapitel 4.3 eingegangen wird. Üblich ist die Verwendung von n- oder sec-Butyllithium als Initiator, womit die Forderung nach einem schnellen Startschritt erfüllt ist, da die Reaktion von Butyllithium mit Styrol wesentlich schneller als die Wachstumsreaktion des Monomers verläuft. Dadurch ist gewährleistet, dass alle Polymerketten annähernd gleichzeitig starten, woraus eine enge Molmassenverteilung nach Poisson resultiert.^[35] Wenn unter geeigneten Reaktionsbedingungen weder Übertragungs- noch Abbruchreaktionen auftreten, wird die anionische Polymerisation als "lebend" bezeichnet. Aasser et al. stellten eine Theorie bezüglich des Partikelentstehungsmechanismus auf. Demnach startet Butyllithium durch Addition an eine Styroleinheit eine Polymerkette unter Bildung von Mono(styryl)anionen, die in der Mischung aus Styrol und Hexan in Lösung bleiben. Die Addition von Styrol schreitet so lange in Lösung fort, bis die Kette eine kritische Länge erreicht bzw. überschritten hat. Es folgt aufgrund von Unlöslichkeit die Aggregation der Ketten zu Polymerpartikeln. Diese werden durch die Adsorption von Dispergatormolekülen auf der Oberfläche stabilisiert und vor weiterer Aggregation geschützt. Im weiteren Reaktionsverlauf diffundiert Styrol in die Partikel und wird in die Polymerketten eingebaut, wodurch der Durchmesser der Teilchen anwächst. Der Bildungsmechanismus ist in Abbildung 4.1 schematisiert.

Von besonderer Bedeutung ist die kritische Kettenlänge, ab der die Oligoanionen in der Mischung aus n-Hexan und Styrol unlöslich sind, die Anzahl der zu einem Partikel aggregierenden Polymerketten sowie der Polymerisationsort. Letzterer wird in Kapitel 4.4 diskutiert.

Aasser et al. untersuchten den Polymerisationsgrad bei der Nukleation, indem sie eine 1,3 molare Lösung von Styrol in Hexan mit Konzentrationen von Dispergator zwischen 0,8 und 5,9% (bezogen auf Styrol) durch Zugabe von 6,4 mmol sec-Butyllithium bei 28°C polymerisierten. Je nach Dispergatorkonzentration trat die Dispersion nach 200 bis 300

Sekunden bei einem Umsatz von 18 bis 20% auf. Die kritische Molmasse wird mit 2300 bis 2900 g/mol angegeben, woraus ein Polymerisationsgrad von 23 bis 29 resultiert.

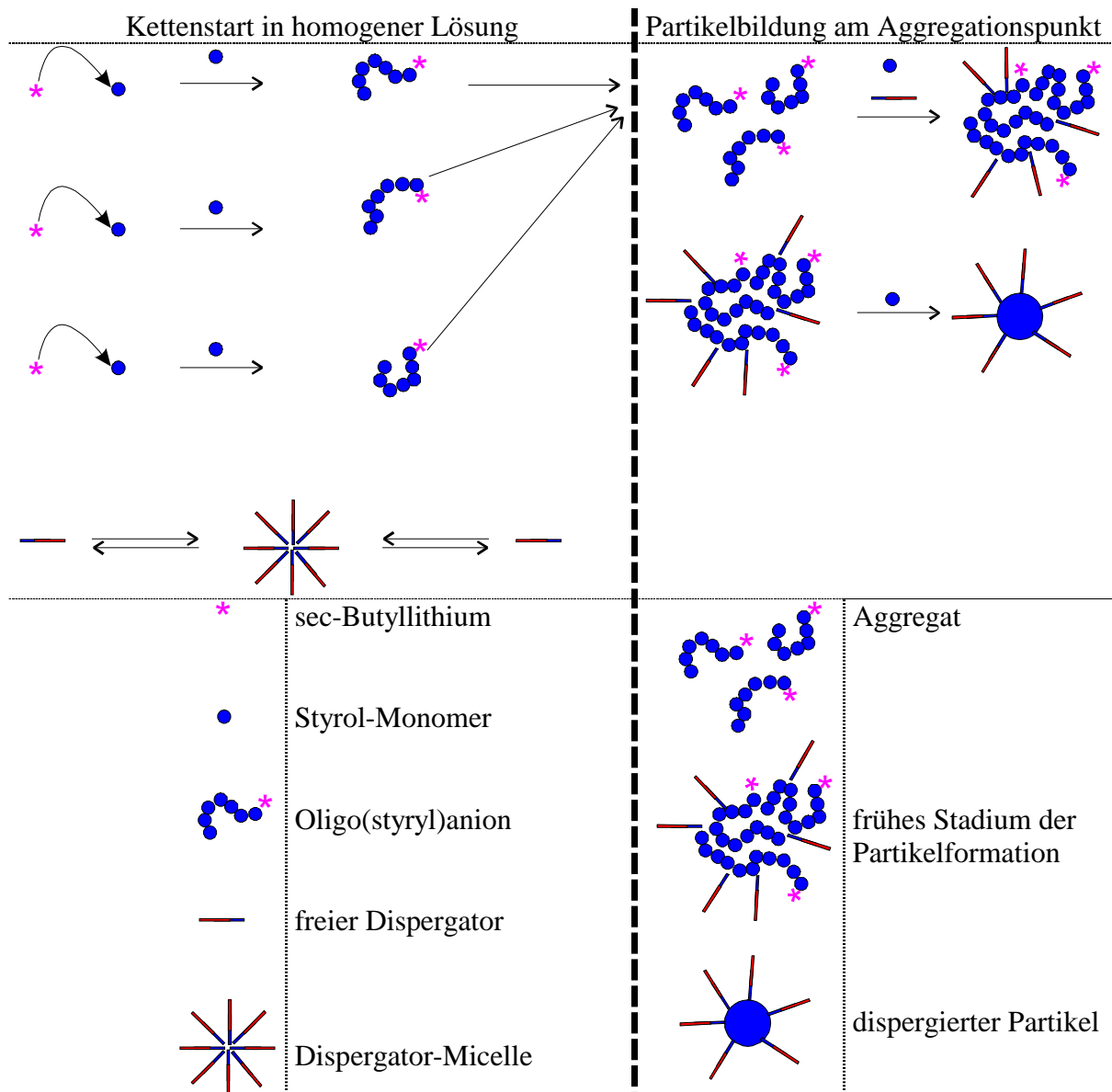


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Partikelbildungsmechanismus in der anionischen Dispersionspolymerisation nach El-Aasser et. al.^[20] Weitere Informationen zum Dispergator befinden sich in Kapitel 4.3.

Durch Steigerung der Reaktionstemperatur waren auch kritische Molmassen von bis zu 5.200 g/mol am Aggregationspunkt ermittelt worden, was einem Polymerisationsgrad von bis zu 50 entspricht. Die Molmasse beim Erreichen des Endumsatzes betrug 19.000 bis 35.000 g/mol. Bei Variation der Initiatorkonzentration wurde für Partikelgrößen zwischen 3,1 und 4,6 μm die Anzahl der Ketten pro Polymerpartikel zu $9,6 \cdot 10^7$ bis $1,43 \cdot 10^9$

bestimmt, wobei mit steigender Initiatorkonzentration auch die Anzahl der Polymerketten pro Partikel stieg.^[20]

4.3 Aufbau und Funktion des Dispergators

Wie oben beschrieben, ist die Gegenwart eines Dispergators für die Bildung einer stabilen Dispersion im Falle der anionischen Polymerisation von Vinylaromaten in Alkanen essentiell. In diesem Abschnitt werden die in der Literatur aufgeführten Dispergatorarten sowie deren Charakteristika und Funktionsweise vorgestellt.

In der Literatur wird zwischen der ADP (**a**nionic **d**ispersion **p**olymerization) und der LDP (**l**iving **d**ispersion **p**olymerization) differenziert. Die Bezeichnungen sind irreführend, da es sich bei beiden Verfahren um lebende anionische Polymerisationen handelt. Dennoch unterscheiden sie sich grundsätzlich bezüglich des Dispergatorsystems. Bei der ADP wird ein zuvor synthetisierter, "nicht lebender" Dispergator der Reaktionsmischung zugegeben. Im Falle der LDP wird der Dispergator teilsynthetisiert und "lebend" dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Diese Kurzbeschreibung wird weiter unten präzisiert.

Durch den Zusatz eines Dispergators wird immer das Ziel verfolgt, die sich bildenden Dispersionen zu stabilisieren und somit die Aggregation der Partikel zu verhindern. Zu diesem Zweck muss sich der Dispergator an der Phasengrenzfläche Polymer/kontinuierliche Phase (Hexan) anlagern. Dies setzt voraus, dass er sowohl mit der kontinuierlichen als auch mit der Polymer-Phase attraktive Wechselwirkungen eingeht. Eine solche Verbindung bezeichnet man als amphipatisch. Realisiert wird dies in der Regel durch ein Diblockcopolymer¹ (siehe Abbildung 4.2), bei dem der eine Block mit der kontinuierlichen Phase attraktiv wechselwirkt, während der andere dem ausfallenden Polymer zugewandt ist.

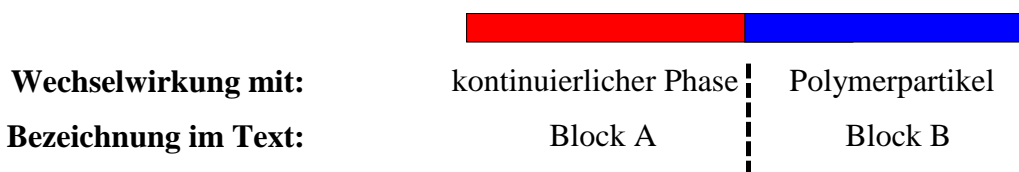


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung eines amphipathischen Diblockcopolymers

¹ Mehrblockcopolymere erwiesen sich als weniger effektiv und werden hier daher nicht näher besprochen.^[19]

Für den ersten Block (Block A) kommen viele Polymere in Frage, deren gemeinsame Eigenschaft eine positive Wechselwirkung mit der kontinuierlichen Phase ist. Am besten untersucht sind Poly(*tert*-butylstyrol) , Poly(butadien), Poly(isopren) sowie Poly(siloxan)e.

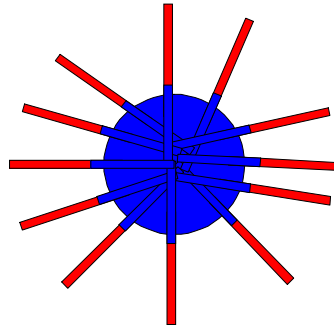


Abbildung 4.3: Anlagerung von Dispergatormolekülen an einen Polymerpartikel

Um eine möglichst hohe Attraktion zwischen dem zweiten Block (Block B) und den Polymerpartikeln zu erreichen, sollte dieser Teil des Dispergators aus dem Monomer aufgebaut sein, welches mittels ADP/LDP polymerisiert werden soll. An dieser Stelle wird der Unterschied zwischen ADP und LDP deutlich. Bei der ADP werden beide Blöcke des Dispergators durch Blockcopolymerisation im Vorfeld synthetisiert und der aufgearbeitete "tote" Dispergator dem Reaktionssystem zugesetzt.^[19] Im Falle der LDP wird dagegen lediglich der mit der kontinuierlichen Phase wechselwirkende Block (Block A) durch anionische Polymerisation dargestellt und "lebend" dem Reaktionsgemisch aus Styrol und Hexan zusammen mit weiterem Butyllithium zugefügt. Erst in der Reaktionsmischung bildet sich der zweite Block (Block B) des Dispergators, während das zusätzliche Butyllithium die Homopolymerisation des Styrols startet. Die Bildung von Dispergator und Poly(styrol) findet somit simultan statt. Abbildung 4.4 zeigt eine schematische Darstellung der Reaktionsabfolge.^[21]

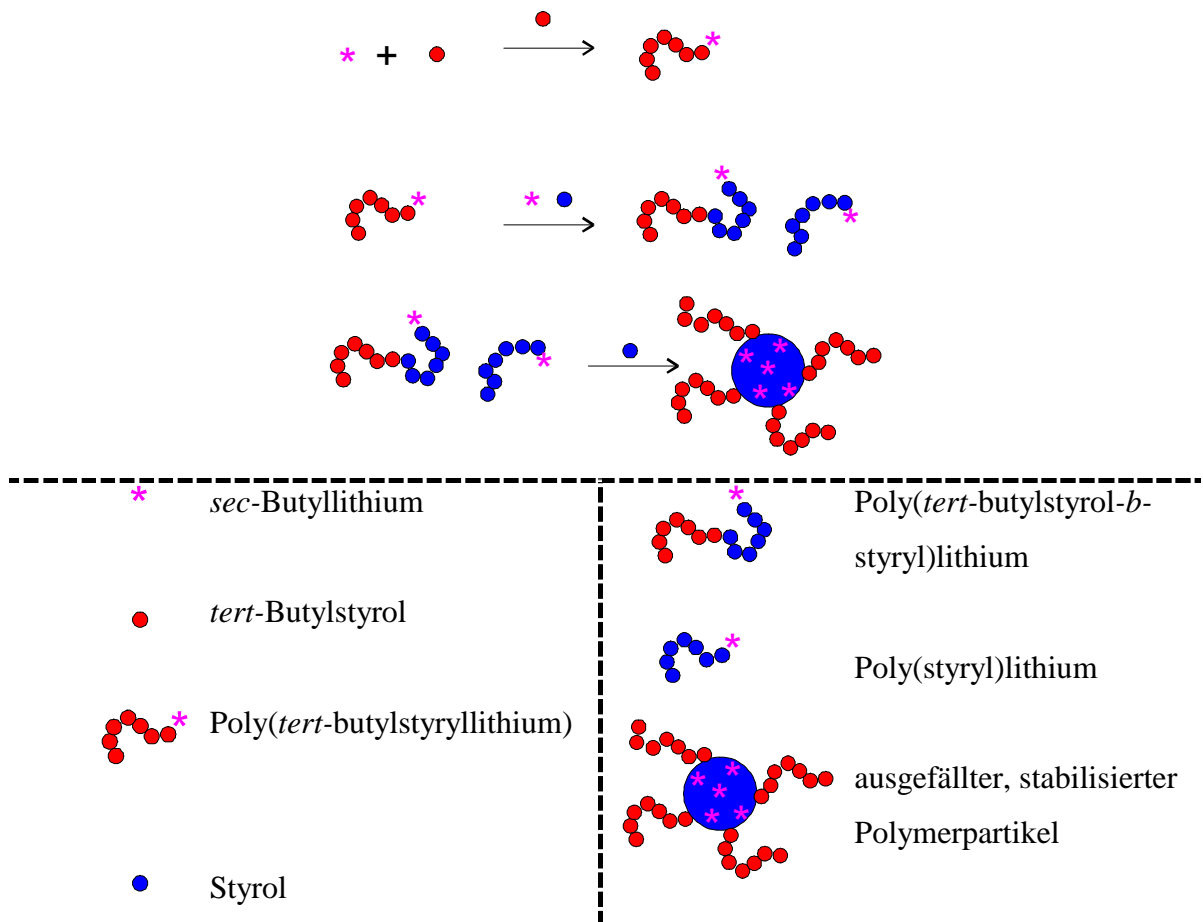


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der LDP in Hexan nach Jungahn Kim et al.^[21]

Neben der chemischen Zusammensetzung sind auch die Längen der Polymersequenzen der Blöcke A und B für die Effektivität des Dispergators verantwortlich. Im Falle des mit der Polymerphase wechselwirkenden Blocks (Block B) sollte eine so hohe Molmasse gewählt werden, dass dieser mit den Polymerketten des Polymerisats verschlaucht. Auf diese Weise wird ein einfaches Herauslösen des Dispergators aus der Partikeloberfläche verhindert oder zumindest deutlich erschwert. Im Falle des Poly(styrol)s liegt die Verschlaufungsmolmasse bei 17.300 g/mol.^[36] Bei der LDP erreicht der verankernde Block diese Molmasse erst im fortgeschrittenen Reaktionsverlauf. Allerdings spielen hier neben der reinen Verschlaufung der Ketten auch Wechselwirkungen eine wesentliche Rolle, die auf die Assoziation der Lithiumorganyle zurückzuführen sind. Somit ist auch bei der LDP eine ausreichende Haftung des Dispergators an den Polymerpartikeln gewährleistet. Darüber hinaus kann durch das Verhältnis von Butyllithium zu Anionen des Blocks A (Poly(*tert*-butylstyryl)anionen) die Partikelgröße innerhalb gewisser Grenzen eingestellt werden.^[21]

Für den stabilisierenden Block A ist neben einer Mindestlänge auch eine Höchstlänge zu beachten. Betrachtet man die in Abbildung 4.5 skizzierte Abhängigkeit der Effektivität des Dispergators von der Länge des stabilisierenden Blocks, so wird deutlich, dass die Wirksamkeit zunächst mit der Verlängerung der Polymersequenz ansteigt, da die Wechselwirkung mit der kontinuierlichen Phase ebenfalls steigt. Nach Durchlaufen eines Maximums nimmt die Wirksamkeit allerdings wieder ab, da es zur Verschlaufung der für die Stabilisierung verantwortlichen Polymerketten kommt. Diese Verschlaufung kann zum einen auf der Partikeloberfläche, zum anderen zwischen den Partikeln stattfinden. Letzteres führt zur Aggregation.

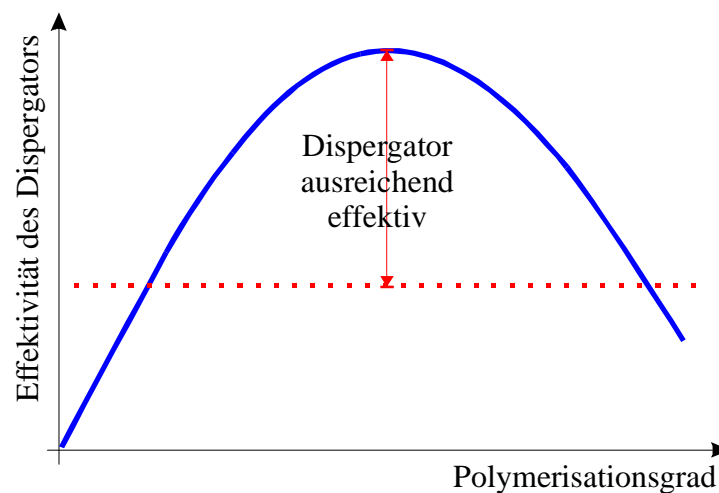


Abbildung 4.5: Effektivität des Dispergators in Abhängigkeit von der Länge des stabilisierenden Blocks

In Analogie zu dieser Beschreibung sinkt die Löslichkeit von Polymeren mit steigendem Polymerisationsgrad. Zurückzuführen ist dies auf eine niedrigere Entropie des Systems (verglichen mit einem System aus gleich vielen Monomereinheiten bestehend, die auf mehrere Ketten verteilt sind) und eine Verschlaufung der Ketten, für deren Auflösung auch durch die stärkere enthalpische Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel nicht genügend Energie aufgebracht werden kann.^[37]

Sowohl die Form des in der Abbildung 4.5 dargestellten Kurvenverlaufs als auch die quantitative Abhängigkeit sind von Polymer zu Polymer verschieden, zudem stark vom Lösungsmittel sowie der Temperatur abhängig und selten bekannt. In Tabelle 4.1 sind einige in der Literatur empfohlene Werte für die Mindestblocklängen der jeweiligen Polymere angegeben. Maximale Polymerisationsgrade sind meist unbekannt.

Tabelle 4.1: Übersicht über in der Literatur empfohlene Molmassen für die Stabilisatorblocklängen (Block A)

Polymer	geeignete Molmasse in g/mol	Literatur
Poly(butadien)	30.000 bis 40.000	[2]
Poly(isopren)	30.000 bis 40.000	[2]
Poly(<i>tert</i> -butylstyrol)	>17.600	[21]
Poly(siloxan)	keine Angabe ¹	[33]

Ergebnis der Forschungsarbeiten der Arbeitsgruppe von Jungahn Kim et al. auf dem Gebiet der LDP war das Aufstellen der ASB-Theorie (**a**nchoring/**s**teric stabilizing moiety **b**alance-theory). Diese besagt, dass immer dann mit einer stabilen, aus einheitlichen Partikeln bestehenden Dispersion zu rechnen ist, wenn der Quotient aus der Blocklänge des verankernden (anchoring) (Block B) und der des stabilisierenden (stabilizing) Dispergatorteils (Block A) in einem bestimmten – vom Reaktionssystem abhängigen – Wertebereich liegt. Eingestellt werden kann der ASB-Wert durch das Stoffmengenverhältnis von Butyllithium zu Polyanionen des stabilisierenden Dispergatorteils.^[21]

Der Wirkungsmechanismus der Dispergatoren entspricht weitgehend dem eines Tensids. Bei der ADP liegen in der ursprünglichen Reaktionsmischung aus Monomer und Alkan die Dispergatormoleküle vor dem Reaktionsstart sowohl gelöst als auch in Form von Micellen vor. Dabei stehen die freien Moleküle mit den Micellen im Gleichgewicht.

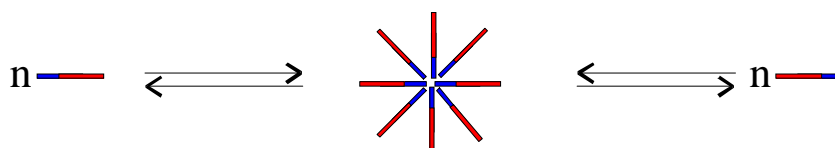


Abbildung 4.6: Gleichgewicht zwischen freien Dispergatormolekülen und Dispergatormicelle

Während im Falle der Emulsionspolymerisation (Emulgator-)Micellen notwendig sind, da in ihnen das Polymerwachstum stattfindet, ist es für die ADP unerheblich, ob der Dispergator in Form von Micellen oder gelöst vorliegt. Entscheidend ist nur, dass die

¹ Dawkins et al. stellten fest, dass Poly(styryl)anionen mit Poly(siloxan)en unter Bildung polymerisationsinaktiver Verbindungen reagieren und somit trotz guter Dispergatoreigenschaften für die ADP ungeeignet sind.

Menge genügt, um die sich bildende Polymeroberfläche ausreichend abzusättigen. Triebkraft der Belegung ist dabei die Verkleinerung der Grenzfläche Polymer/Alkan.^[23-24] Bildhafte Darstellungen eines mit einer Dispergatorhülle umgebenen Polymerpartikels suggerieren, dass die in die Lösung zeigenden Tentakeln der stabilisierenden Dispergatorblöcke (Block A) benachbarte Polymerpartikel auf Distanz halten und so die Aggregation verhindern. Tatsächlich ist es allerdings so, dass die dispergierten Teilchen häufig miteinander kollidieren und dabei der Abstand den für eine starre Schutzhülle zu erwartenden Wert unterschreitet, wie es in Abbildung 4.7 zu sehen ist. Physikalisch resultiert aus der Überlagerung der Schutzhüllen eine erhöhte Konzentration an Polymerketten im Schnittbereich. Folge der Konzentrationserhöhung ist ein gesteigerter osmotischer Druck, der das Einströmen von Lösungsmittel zwischen die beiden Polymerpartikel bewirkt, um dem Konzentrationsgradienten entgegenzuwirken. Dabei presst das Lösungsmittel die beiden Teilchen wieder auseinander.^[38-39]

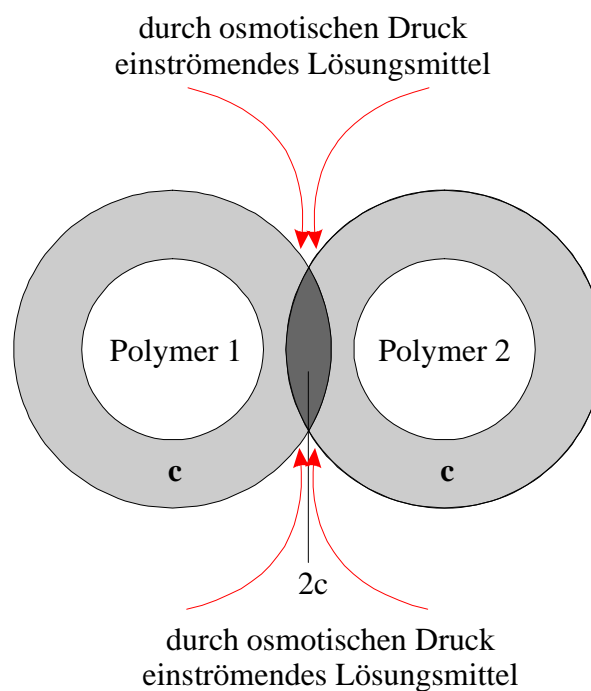


Abbildung 4.7: Modellvorstellung für die sterische Abstoßung zweier kollidierter Polymerpartikel mit einer Dispergatorschutzhülle (hellgrau). Erklärung siehe Text.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich ein Dispergator aufgrund seines amphipathischen Charakters an die Grenzfläche Polymer/kontinuierliche Phase legt und so die Dispersion stabilisiert. Die effektivsten Dispergatoren sind Diblockcopolymere, die entweder *in-situ* erzeugt (LDP) oder zuvor synthetisiert und erst dann dem

Reaktionsgemisch zugesetzt werden (ADP). Die Wirksamkeit hängt unter anderem von den Längen des stabilisierenden und verankernden Blocks sowie von der Art der gewählten Polymere ab. In dieser Arbeit kamen ausschließlich Diblockcopolymere aus Styrol und Butadien zur Anwendung.

4.4 Orientierung der wachstumsaktiven Kettenenden

Zum Verständnis der ADP und LDP liefert die Kenntnis vom Ort des Polymerwachstums im Polymerpartikel einen entscheidenden Beitrag. Sie soll hier daher eingehender diskutiert werden. Dort, wo das Wachstum stattfindet, liegen die lithiumorganischen Kettenenden vor, die im folgenden Text als Anionen bezeichnet werden, obwohl es sich nicht um "richtige", freie Anionen handelt. Es können prinzipiell drei Extrema für den Aufenthaltsort im Polymerpartikel unterschieden werden:

1. sämtliche Anionen befinden sich auf der Oberfläche (Abbildung 4.8 links)
2. sämtliche Anionen befinden sich im Zentrum (Abbildung 4.8 Mitte)
3. die Anionen sind auf das Kugelvolumen verteilt (Abbildung 4.8 rechts)

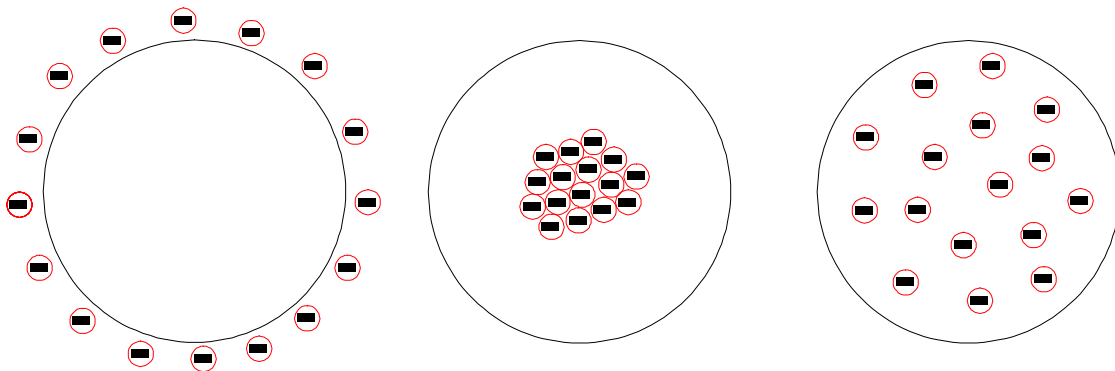


Abbildung 4.8: Hypothetische Verteilung der wachstumsaktiven Zentren. Auf das Einzeichnen der Gegenionen sowie des Dispergators wurde zwecks Übersichtlichkeit verzichtet.

Jungahn Kim et al. beschäftigten sich mit der Klärung des Sachverhalts, indem sie mittels LDP dargestellte Poly(styrol)dispersionen (mit bis zu 15% DVB als Vernetzer) durch den Einsatz verschiedener Reagenzien endgruppenfunktionalisierten. Die Funktionalisierungsausbeute wurde bestimmt und daraus auf den Anteil der sich an der Oberfläche des

Partikels befindlichen Anionen geschlossen. In der Tabelle 4.2 sind Reagenzien, Versuchsbedingungen, Aufarbeitung, Bestimmungsmethode und der ermittelte Anteil der Oberflächenanionen aufgeführt.^[22]

Tabelle 4.2: Endgruppenfunktionalisierungsmethoden sowie deren Ergebnisse nach Jungahn Kim et al.^[22]

Reagenz	Versuchsbedingungen	Aufarbeitung	Bestimmungsmethode	Oberflächenanionen in %
Ethylenoxid + THF ¹	24h bei RT	0,1M HCl in MeOH	Acetylierung der Hydroxylgruppen	89 bis 90
DPE-Derivat ² + THF	24h bei RT	0,1M HCl in MeOH	Acetylierung der Hydroxylgruppen	86,5 bis 92,5
CO ₂	6h	0,1M HCl in MeOH	Titration mit 0,01M KOH	38 bis 43
CO ₂ + TMEDA ³	6h	0,1M HCl in MeOH	Titration mit 0,01M KOH	74 bis 80

Die letzte Spalte gibt den prozentualen Anteil der Anionen an, die sich – laut Jungahn Kim et al. – auf der Oberfläche der Polymerpartikel befinden.

Die Ergebnisse scheinen zu belegen, dass sich die Anionen nahezu ausschließlich auf der Oberfläche der Polymerpartikel befinden. Eine genauere Betrachtung der Hypothese führt zu den im folgenden vorgestellten vier Konsequenzen, von denen einige später in dieser Arbeit aufgegriffen und geprüft werden sollen.

1. Angenommen, alle Anionen befänden sich auf der Oberfläche, so entspräche die maximale Eindringtiefe der Polymerketten in den Partikel der gestreckten Kettenlänge der Makromoleküle. Die von Jungahn Kim et al. untersuchten Polymerdispersionen hatten Partikeldurchmesser von ca. 1,5 µm und das Poly(styrol) wies Molmassen von 18.500 bis 55.500 g/mol auf, was einem Polymerisationsgrad von 180 bis 530 entspricht. Schätzt man für eine Monomereinheit eine Länge von $2 \cdot 10^{-4}$ µm, so ergibt sich für die gestreckte Kette eine maximale Länge von 0,036 bis 0,108 µm (die reale Länge ist aufgrund von

¹ Tetrahydrofuran

² 4,4-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxyphenyl)ethen

³ Tetramethylethyldiamin

Knäuelbildung noch wesentlich kürzer). Diese Länge entspricht der maximalen Eindringtiefe des Poly(styrol)s in einen Polymerpartikel, was 4,8 bis 14,4% des Radius entspricht. Folglich handelt es sich bei einem solchen Partikel um eine hohle, allenfalls mit Lösungsmittel gefüllte Kugel (Abbildung 4.9). Der prozentuale Anteil der Schale am Gesamtvolumen beträgt demnach lediglich 13,7 bis 37,3% bezogen auf die Versuchsergebnisse von Jungahn Kim et al. Auch die von den Autoren eingeräumten 10 bis 30% an lithiierten Polymerketten, die nicht an der Oberfläche liegen, würden das Kugelvolumen nicht annähernd ausfüllen.

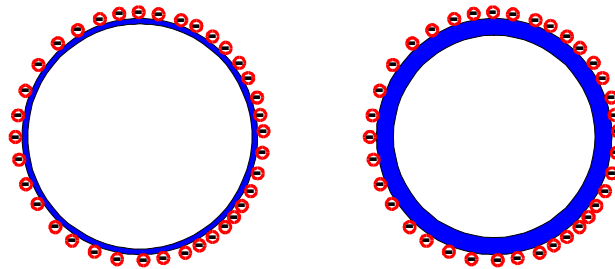


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der maximalen Eindringtiefe der Polymerketten in den Polymerpartikel bei Lokalisierung der wachstumsaktiven Zentren an der Oberfläche. Gezeigt sind die Größenverhältnisse für einen Partikel mit einem Durchmesser von $1,5\ \mu\text{m}$ und Poly(styrol) mit einer Molmasse von 18.500 (links) und 55.500 g/mol (rechts), deren Ketten (blau) eine gestreckte Länge von $0,036\ \mu\text{m}$ bzw. $0,108\ \mu\text{m}$ aufweisen. Die Anionen sind nur symbolisch und daher bei den Größenverhältnissen unberücksichtigt.

2. Auf der Oberfläche eines Partikels befindliche Anionen können nur in Richtung der Lösung ihr Wachstum fortsetzen, da die hohe Viskosität des Polymers ein Eindringen der wachsenden Ketten verhindert.
3. Eine Blockcopolymerisation mit sequentieller Addition eines oder mehrerer Monomere sollte, wenn sich die polymerisationsaktiven Kettenenden auf der Oberfläche befinden, zu einem Kern-Schale-Polymerpartikel führen. Das erste Monomer bildet den Kern, die weiteren die Schalen (Abbildung 4.10, Mitte). Durch erneuten Wechsel des Monomers ließen sich so mehrschalige Polymerpartikel synthetisieren (Abbildung 4.10 rechts). In Kapitel 11.2 soll der Polymerisationsort durch Blockcopolymerisation von Styrol und Butadien ermittelt werden.

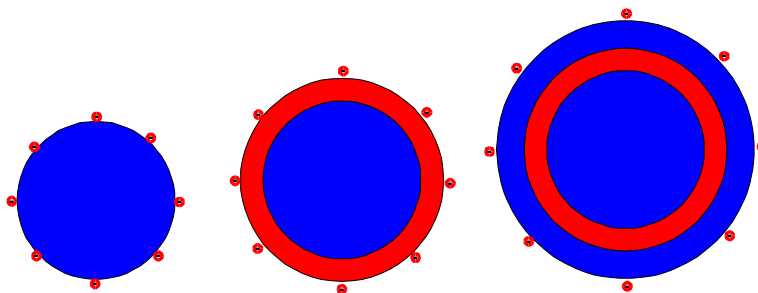


Abbildung 4.10: Modellhafte Darstellung des Entstehens eines Kern-Schale-Partikels. Links: Homopolymer; Mitte: Diblockcopolymer; rechts: Triblockcopolymer. Monomer A ist blau, Monomer B rot dargestellt. Die Konsequenz aus Punkt 1 (hohle Partikel) wurde hier nicht berücksichtigt.

4. Für die Kinetik der anionischen Dispersionspolymerisation ergäben sich ebenfalls Konsequenzen. Aufgrund des sehr kurzen Weges, den das Styrol aus der turbulent vermischten Hauptphase bis an den Wachstumsort zurücklegen muss, dürften keinerlei Diffusionseffekte auftreten, die bei der Aufstellung eines kinetischen Ausdrucks berücksichtigt werden müssten.

Um mittels Endgruppenfunktionalisierung auf den an der Oberfläche lokalisierten Anteil der Anionen rückschließen zu können, dürfte entweder das Abbruchreagenz nicht in die Polymerpartikel eindringen oder die titrimetrische Bestimmung nur die an der Oberfläche generierten funktionellen Gruppen erfassen. Lediglich beim DPE-Derivat ist aufgrund des sterischen Anspruchs mit Diffusionshemmung zu rechnen. Im Gegensatz dazu sollten die Gase Ethenoxid und Kohlendioxid gut in die Polymerpartikel eindiffundieren können. Für die Bestimmung des Anionenanteils mittels Endgruppenfunktionalisierung sind bei der Carboxylierung insgesamt vier und bei der Umsetzung mit Ethenoxid oder dem DPE-Derivat sechs Schritte nötig, wie es in Tabelle 4.3 dargestellt ist.

Tabelle 4.3: Analysenstufen bei der Ermittlung der Funktionalisierungsausbeute

Carboxylierung	Hydroxilierung
1. Darstellung der Polymerdispersion	1. Darstellung der Polymerdispersion
2. Umsetzung mit dem Reagenz	2. Umsetzung mit dem Reagenz
3. Protonierung	3. Protonierung
4. Titration	4. Acetylierung
	5. Hydrolyse
	6. Rücktitration

Folglich ist damit zu rechnen, dass die bei einer solchen Bestimmung erhaltenen Ergebnisse aufgrund der vielen Zwischenschritte unter Umständen mit erheblichen Fehlern behaftet sind. Eine genauere Abschätzung der Fehler kann an dieser Stelle nicht vorgenommen werden, da die erforderlichen Daten nicht zugänglich sind.

Beim Abbruch mit Kohlendioxid scheint ein wesentlicher Aspekt von Jungahn Kim et al. unberücksichtigt zu sein. Bei der Reaktion eines Polyanions mit Kohlendioxid entsteht zunächst das entsprechende Lithiumcarboxylat des Polymers.

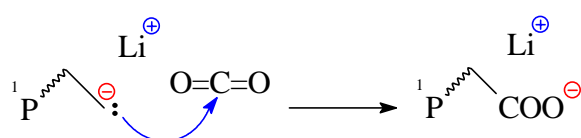


Abbildung 4.11a: Reaktion eines Polyanions mit Kohlendioxid

Diese von den Autoren als Endform angenommene Verbindung kann jedoch unter Abspaltung von Lithiumoxid mit einem weiteren Polyanion zu einem Keton reagieren.

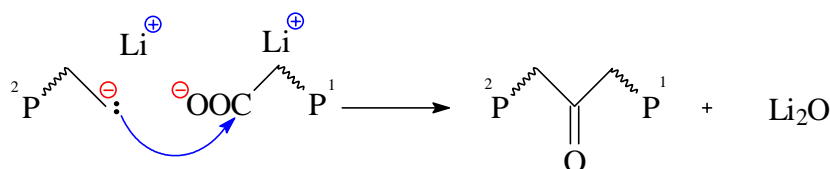


Abbildung 4.11b: Reaktion eines Polyanions mit dem Carboxylat

Dieses ist wiederum sehr reaktiv und setzt sich mit einem dritten Polyanion zum Lithiumalkoholat um.

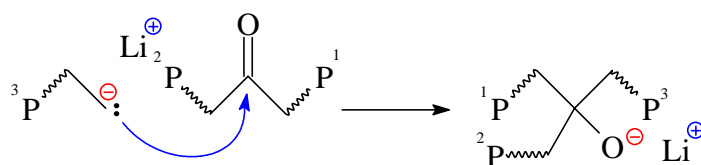


Abbildung 4.11c: Reaktion des Ketons mit einem Polyanion

Letztendlich hat sich die Molmasse des Polymers verdreifacht und die drei an der Reaktion beteiligten Anionen sind einer späteren Titration – für die Bestimmung der Carboxylierungsausbeute – entzogen. Das Auftreten einer solchen Reaktionsabfolge würde die in der Tabelle 4.3 aufgeführten, nur bei CO_2 beobachteten, wesentlich geringeren Funktionalisierungsausbeuten von 40 bis 70% im Vergleich zu ca. 90% bei den anderen Verfahren erklären.

Die beiden anderen zu Beginn dieses Kapitels vorgestellten Extremformen der Anordnung der wachstumsaktiven Kettenenden – Konzentration im Zentrum des Partikels oder gleichmäßige Verteilung auf das Kugelvolumen – bedürfen noch einer näheren Betrachtung. Bei der Annahme, die Anionen würden sich im Moment der Ausfällung so anordnen, dass sie das Zentrum des entstehenden, nach außen durch Dispergator stabilisierten Partikels bilden, würde der Einbau von Monomer die partielle Trennung der Anionencluster bewirken. Diese Trennung wäre Folge der wachsenden Polymerketten, die Raum innerhalb der Anionensammlung in Anspruch nehmen. Endergebnis dieser räumlichen Ausdehnung ist eine Verteilung der wachsenden Kettenenden auf das Kugelvolumen. Bei völliger Verteilung entspräche dies dem dritten angenommenen Extremfall. Unvereinbar mit wachsenden Polymerketten bleibt die Vorstellung einer traubenartigen Anordnung einiger tausend Polyanionen, da in der Mitte dieser Trauben gebildetes Polymer zwangsläufig eine räumliche Trennung der Anionencluster durch den entstehenden Platzanspruch verursacht (Abbildung 4.12).

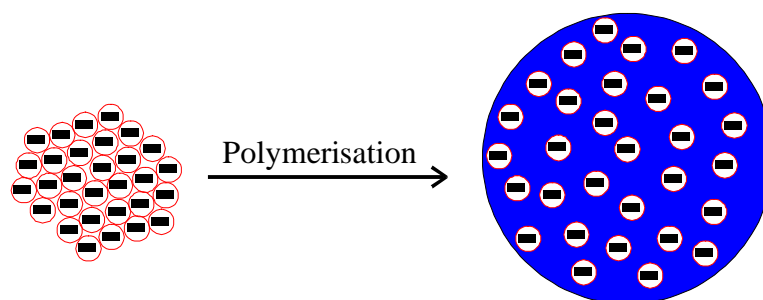


Abbildung 4.12: Auftrennung der Anionencluster aufgrund sich bildenden Polymers

Fazit dieser Überlegungen ist, dass prinzipiell drei Polymerisationsorte zur Diskussion stehen: die Oberfläche, das Zentrum oder das gesamte Volumen des Polymerpartikels. Die Oberfläche wird in einigen Publikationen als möglicher Ort der Polymerisation favorisiert, wobei eindeutige Beweise bisher nicht erbracht wurden.^[2]

4.5 Endgruppenfunktionalisierung und Copolymerisation

Einer der größten Vorzüge der anionischen Dispersionspolymerisation gegenüber radikalischen Polymerisationsverfahren wie der Emulsions- oder Suspensionspolymerisation ist der "lebende" Charakter der Reaktion. Dieser ermöglicht die einfache Darstellung von Di- und Mehrblockcopolymeren sowie eine gute Zugänglichkeit einer Vielzahl von polymergebundenen, endständigen, funktionellen Gruppen. Diese können dem Polymerpartikel hydrophobe bzw. hydrophile Eigenschaften verleihen oder für spätere Reaktionen mit anderen Reagenzien, Oberflächen oder biochemischen Substraten verwendet werden.^[5, 6, 29, 40-45]

Copolymerisationen können bei der Maßschneiderung von Polymereigenschaften gewinnbringend eingesetzt werden, da sich ergänzende Eigenschaften der Homopolymere miteinander kombiniert werden können. Styrol wird meistens mit Butadien oder Butadien/Acrylnitril copolymerisiert; das transparente, aber spröde Poly(styrol) wird dadurch schlagzäh und kann für die Herstellung von Verpackungen und Bauteilen verwendet werden. Durch hohe Anteile an Butadien sind Polymerisate zugänglich, die sich zur Herstellung dünner Folien – wie sie zum Beispiel für die Verpackung von Lebensmitteln eingesetzt werden – eignen.^[4]

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die anionische Polymerisation sowohl in Lösung als auch bei der Dispersionspolymerisation ein breites Spektrum an Möglichkeiten bietet, die über die reine Polymerisation eines Monomeren hinausgehen. So steht neben der Endgruppenfunktionalisierung mit der Blockcopolymerisation ein Werkzeug zur Verfügung, mit dessen Hilfe Polymere in weiten Bereichen den potentiellen Anwendungen durch Maßschneiderung angepasst werden können. Die besondere Kinetik der Styrol-Butadien-Copolymerisation in unpolaren Medien – die in Kapitel 4.6 vorgestellt wird – eröffnet darüber hinaus zahlreiche verfahrenstechnische Variationsmöglichkeiten.

4.6 Kinetik der Copolymerisation von Styrol und Butadien

Die anionische Copolymerisation von Styrol und Butadien in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan¹ weist eine Besonderheit auf und soll, da sie Gegenstand dieser Arbeit ist, hier näher beschrieben werden. Obwohl die Homopolymerisation von Styrol schneller ist als die von 1,3-Butadien, reagiert bei einer Mischung beider Monomere Butadien wesentlich schneller als Styrol. Zu Beginn der Copolymerisation wird somit fast ausschließlich Butadien in die wachsende Polymerkette eingebaut, bis dessen Konzentration nahezu auf Null abgesunken ist und die Polymerisationsgeschwindigkeit des Styrols relativ zu der des Butadiens daher steigt. Erst dann folgt die nennenswerte Umsetzung von Styrol, woraus angenähert ein Diblockcopolymer resultiert. Der zuerst gebildete Poly(butadien)block ist durch einen kurzen Übergangsbereich – in dem beide Monomere nebeneinander vorliegen – vom Poly(styrol)block getrennt.

Bei Betrachtung des Gesamtumsatzes an Monomer fällt auf, dass die Reaktion zunächst recht langsam verläuft, gegen Ende jedoch stark beschleunigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn entspricht in etwa der der Homopolymerisation von Butadien, steigert sich aber schließlich bis zu der des Styrols.

Erste Erklärungsansätze gingen von einer Komplexbildung zwischen Butadien und den wachsenden Polyanionen aus, woraus in unmittelbarer Nähe des wachsenden Kettenendes eine erhöhte Konzentration an Butadien resultieren sollte. Diese Konzentrationserhöhung wurde als Ursache für den bevorzugten Einbau von Butadien in die Polymerkette gesehen.^[47]

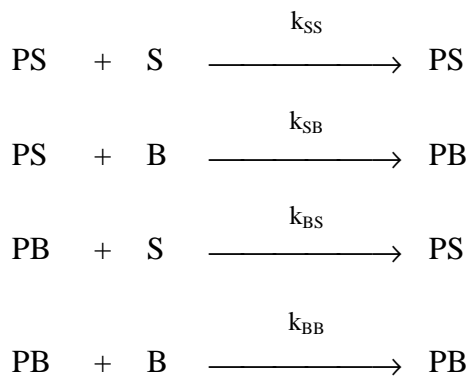
Johnson und Worsfold^[48] stellten schließlich das der Reaktion zu Grunde liegende kinetische Modell auf, mit dessen Hilfe sie die im folgenden aufgeführten zusätzlichen Beobachtungen zu erklären vermochten:

- 1.) Bei Zugabe von Butadien zu Poly(styryl)anionen reagiert das Butadien sehr schnell ab.

¹ Bis dato liegen nur Kinetikuntersuchungen der anionischen Copolymerisation von Styrol und Butadien in homogener Lösung vor, weshalb bei den folgenden Diskussionen auf diese zugegriffen wird.

- 2.) Styrol, das zu einer Lösung von Poly(butadienyl)anionen gegeben wird, reagiert nur sehr langsam.
- 3.) In einem System, in dem Styrol und Butadien in äquimolaren Mengen copolymerisieren, sind mit UV-Spektroskopie keine Poly(styryl)anionen nachweisbar.

Das kinetische Modell gliedert die Copolymerisation von Styrol und Butadien in vier Teilreaktionen, die mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten nebeneinander ablaufen:



Angegeben ist dabei immer das wachsende Polymer (PS bzw. PB) in Abhängigkeit von dem zuletzt eingebauten Monomer (S und B). Die Geschwindigkeitskonstanten k_{SS} und k_{BB} gehören zu den Homoreaktionen und k_{SB} sowie k_{BS} zu den Kreuzschritten.

Während – wie bereits oben angeführt – $k_{\text{SS}} > k_{\text{BB}}$ ist, gilt für die Kreuzschritte $k_{\text{SB}} \gg k_{\text{BS}}$. Da gleichzeitig $k_{\text{BB}} > k_{\text{BS}}$ ist, lassen sich die gemachten Beobachtungen wie folgt erklären:

Bei einer mit Poly(styryl)lithium initiierten Copolymerisation von Styrol und Butadien bilden sich aus den Poly(styryl)anionen aufgrund der hohen Geschwindigkeitskonstante der Kreuzreaktion nahezu ausschließlich Poly(butadienyl)anionen. Diese reagieren mit dem eigenen Monomer (Butadien) schneller als mit dem anderen (Styrol). Daher entspricht die Geschwindigkeit der Homopolymerisation von Butadien. Wenn Styrol anstelle von Butadien in die Kette eingebaut wird, reagiert das resultierende Poly(styryl)anion wesentlich schneller mit Butadien (Kreuzschritt) als mit dem eigenen Monomer (Homopolymerisation), womit wieder ein Poly(butadienyl)anion entsteht.

Erst wenn im Laufe der Reaktion die Konzentration an Butadien stark abgenommen hat und damit der prozentuale Styrolgehalt der Lösung gestiegen ist, gewinnt der Einbau von Styrol in die Polymerketten an Bedeutung, womit der Gehalt an Poly(styryl)anionen

wächst. Hieraus resultiert der Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Werte der Homopolymerisation von Styrol.

In Abbildung 4.13 wird deutlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit – als Änderung des Umsatzes nach der Zeit – stark ansteigt, nachdem das Butadien in der Reaktionsmischung abreagiert ist.

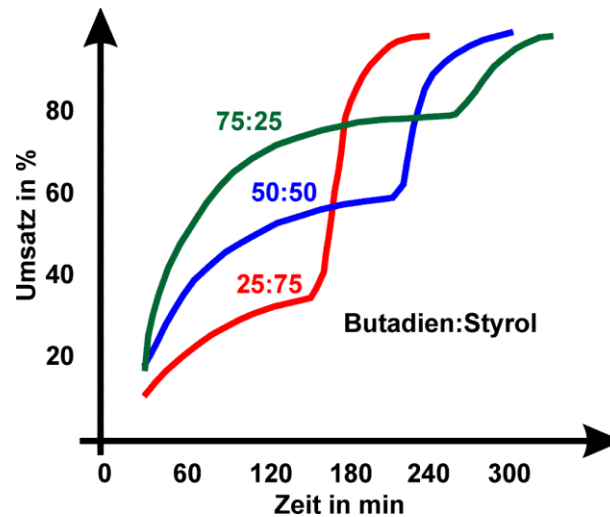


Abbildung 4.13: Polymerisation verschiedener Mischungen aus Butadien und Styrol bei 50°C in Cyclohexan mit Butyllithium^[49]

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Homopolymerisation von Styrol zwar deutlich schneller ist als die von Butadien, dieser Umstand aber nicht zum Tragen kommt, da die Addition von Butadien an die Polystyrylanionen so schnell verläuft ($k_{SB} \gg k_{SS}$), dass die effektive Konzentration von Polystyrylanionen sehr gering ist (mit UV nicht nachweisbar). Erst nach nahezu vollständigem Butadienumsatz steigt die Konzentration an Polystyrylanionen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit auf Werte der Homopolymerisationsgeschwindigkeit von Styrol. Dieser Effekt wird in der vorliegenden Arbeit zur Darstellung von Triblockcopolymeren des Typs Poly(styrol-*b*-butadien-*b*-styrol) ausgenutzt.

5 Wahl der Versuchsparameter

5.1 Einführung

Den Schwerpunkt dieses Kapitels bildet die Wahl der Versuchsparameter wie Dispergatorart sowie dessen Konzentration, Lösungsmittel, Monomerkonzentration und Reaktionstemperatur. Als Grundlage der beim Dispergator getroffenen Entscheidungen bezüglich seiner Art und für die Reaktion nötigen Konzentration dienten hauptsächlich Literaturempfehlungen,^[2, 19, 20, 33] jedoch auch Ergebnisse einiger Vorversuche. Die Auswahl der Lösungsmittel erfolgte einerseits aus verfahrenstechnischer Sicht, andererseits aus den für diesen Zweck ermittelten Phasendiagrammen, die gleichzeitig beim Einstellen einer geeigneten Monomerkonzentration Verwendung fanden. Die Temperatur wurde unter Berücksichtigung der technischen Möglichkeiten im chemisch und wirtschaftlich interessanten Bereich gewählt.

5.2 Dispergatorwahl

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung der Homopolymerisation von Styrol und die Copolymerisation von Styrol und Butadien. Aus diesem Grund sollte auch der Dispergator aus diesen beiden Monomeren aufgebaut sein. Die Verwendung von Poly(isopren) und Poly(*tert*-butylstyrol) anstelle von Poly(butadien) für den Aufbau des Dispergators zeigte keine offensichtlichen Vorteile,^[2, 21, 33] hätte jedoch mitunter schwer quantifizierbare Effekte aufgrund der Wechselwirkungen zwischen dem copolymerisierten Poly(butadien) und dem entsprechenden Dispergatorblock gehabt.

In den Grundlagen wurden die für die LDP bzw. ADP verwendeten Dispergatorarten gegenübergestellt und diskutiert. Im Rahmen dieser Arbeit stand nicht die in der Literatur bereits eingehend untersuchte Einflussnahme des Dispergators auf Partikelgrößen und Größenverteilung im Vordergrund.^[19-21] Daher war es sinnvoll, einen immer gleichen Dispergator zu wählen, um Effekte durch Schwankungen in der Art und Qualität des Dispergators ausschließen zu können. Mittels LDP in situ erzeugte Dispergatoren unterliegen jedoch synthesebedingt deutlichen Fluktuationen bezüglich ihrer Zusammensetzung und anderer Stoffdaten. Aus diesem Grund wurde ein Diblockcopolymer

synthetisiert, das daraufhin für eine anionische Dispersionspolymerisation (ADP) als Dispergator für alle weiteren Versuche in ausreichender Menge zur Verfügung stand.

Die Auswahl der Blocklängen von Poly(styrol) und Poly(butadien) erfolgte anhand der bereits in den Grundlagen aufgeführten und erörterten Daten. Der Poly(styrol)block musste demnach eine Molmasse von mehr als 17.300 g/mol aufweisen, um oberhalb der Verschlaufungsmolmasse zu liegen. Blöcke von weniger als 17.300 g/mol können sich nicht ausreichend mit den Polymerketten im zu stabilisierenden Partikel verschlaufen und werden daher leicht durch das Lösungsmittel von der Partikeloberfläche abgewaschen, woraufhin die Wahrscheinlichkeit der Aggregation beim Zusammenstoß von dispergierten Teilchen steigt.^[21]

Laut Murray et al. sind im Falle des Poly(butadien)s Molmassen von 30.000 bis 40.000 g/mol gut als stabilisierender Dispergatorblock geeignet.^[2]

Ziel war daher die Darstellung eines Dispergators mit einer Gesamtmolmasse von 50.000 bis 60.000 g/mol, die sich auf die beiden Polymerblöcke wie oben beschrieben verteilt. Ein geeignetes Polymerisationsverfahren war dabei die anionische Copolymerisation von Styrol und Butadien. Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht über die Stoffdaten des synthetisierten Diblockcopolymers, das für die Durchführung der in dieser Arbeit beschriebenen anionischen Dispersionspolymerisationen als Dispergator verwendet wurde.

Tabelle 5.1: Stoffdaten des Dispergators

	Sollwerte	Istwerte
$M_n(\text{P(S-b-B)})$ in g/mol	50.000 – 60.000	62.600
M_w/M_n	1,00 – 1,10	1,05
$M_n(\text{PB})$ in g/mol	30.000 – 40.000	42.300
$M_n(\text{PS})$ in g/mol	> 17.300	20.300
Gew.-%(B)	69,8 – 63,4	67,55
Gew.-%(S)	30,2 – 36,6	32,45

Die notwendige Dispergatorkonzentration konnte mittels einiger Vorversuche bestimmt werden. Dabei zeigte sich, dass ab einer Konzentration des Dispergators von 1,5 bis 2 Gewichtsprozent bezogen auf das Monomer eine einheitliche Dispersion erhalten wurde. Daher kamen für alle Versuche Dispergatorkonzentrationen von mehr als 2% – meistens 2,5% – zur Anwendung.

5.3 Lösungsmittelwahl

Ein für die anionische Dispersionspolymerisation geeignetes Lösungsmittel muss einigen Anforderungen genügen. Es muss unter anderem

1. unreaktiv gegenüber lithiumorganischen Verbindungen sein.
2. Fällungsmittel (Nichtlöser) für das zu erzeugende Polymer sein.
3. attraktive Wechselwirkung mit dem stabilisierenden Block des Dispergators eingehen.
4. leicht entfernbar sein.

Die Forderung nach Passivität gegenüber lithiumorganischen Verbindungen (Punkt 1) ist die wichtigste bei der anionischen Polymerisation mit Butyllithium und schränkt das Feld der organischen Verbindungen stark ein. Sämtliche Alkohole, Halogenide oder Substanzen mit elektrophilen Gruppen scheiden somit als Reaktionsmedium aus.

Um nach dem Start der Reaktion eine Heterogenisierung zu erzielen, ist Punkt 2 – Notwendigkeit eines Fällungsmittels – essentiell. Aufgrund ihrer guten Löseeigenschaften gegenüber Poly(styrol) entfallen daher alle Aromaten (Benzol, Toluol, Xylol) und auch Cyclohexan.

Durch die Nennung von Punkt 3 ist eigentlich die Chronologie des Vorgehens vertauscht. Gefordert wird darin ein Lösungsmittel, das attraktive Wechselwirkungen mit dem stabilisierenden Block des Dispergators eingeht. Normalerweise wird jedoch zuerst ein geeignetes Lösungsmittel ausgewählt und daraufhin ein für den Dispergator geeigneter stabilisierender Block gesucht. Da jedoch die Copolymerisation von Styrol und Butadien Gegenstand dieser Arbeit ist, sollte – wie bereits in Kapitel 5.2 beschrieben – der Dispergator ebenfalls aus diesen beiden Monomeren aufgebaut sein. Folglich ist es hier berechtigt, eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem potentiellen Lösungsmittel und dem stabilisierenden Block des Dispergators, dem Poly(butadien), als notwendig zu erachten.

Die Forderung eines leicht entfernbaren Lösungsmittels (Punkt 4) resultiert aus dem Umstand, dass die nach der Trennung des Polymerisats von der kontinuierlichen Phase durch Filtration, Sedimentation oder Zentrifugation anhaftende oder im Polymer gelöste

Restmenge an Lösungsmittel thermisch in einem Trocknungsprozess entfernt werden muss. Die Punkte 1 bis 2 werden von sämtlichen Alkanen erfüllt, während die Prüfung von Punkt 3 noch aussteht und in Kapitel 5.4 eingehend untersucht werden soll. In der weiteren Betrachtung werden einige Alkane im Hinblick auf den Trocknungsprozess verglichen.

Der Dampfdruck einer Komponente kann als ein Maß für die Geschwindigkeit angesehen werden, mit der sie bei gegebener Temperatur verdampft. Am Siedepunkt entspricht der Dampfdruck dem Systemdruck. Trägt man den Dampfdruck einer Verbindung gegen die Temperatur auf, so erhält man die in Abbildung 5.1 für einige Alkane dargestellten Dampfdruckkurven.

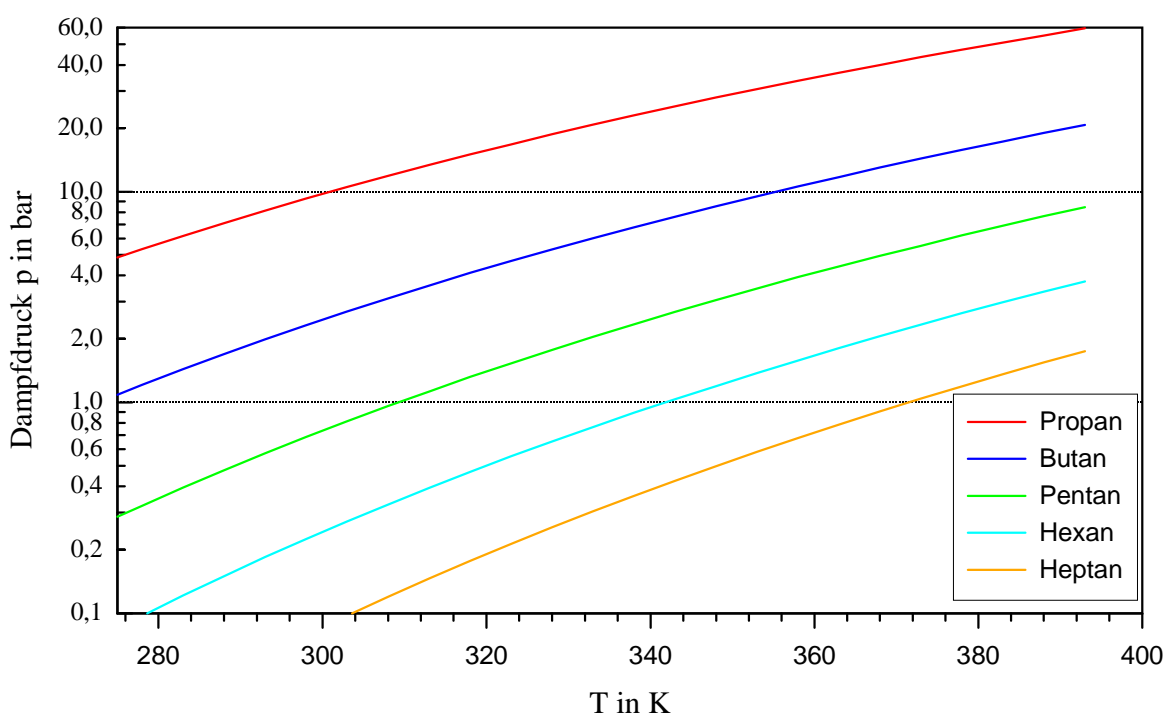


Abbildung 5.1: Dampfdruckkurven einiger Alkane^[50]

Aus der Auftragung ist ersichtlich, dass die Dampfdruckkurven von Propan, Butan und Pentan über der von Hexan, dem für die anionische Dispersionspolymerisation am meisten verwendeten Lösungsmittel, und Heptan liegen. Daraus folgt, dass Hexan und Heptan bei einer vorgegebenen Temperatur aufgrund ihrer geringeren Dampfdrücke langsamer verdampfen. Für den Trocknungsprozess ist somit die Verwendung von Propan, Butan oder Pentan als kontinuierliche Phase günstiger, da sie leichter aus dem Produkt entfernt werden können.

Aus dieser Überlegung heraus sollte Propan das empfehlenswerteste Lösungsmittel sein, da es den höchsten Dampfdruck aller aufgeführten Verbindungen aufweist. Mit steigendem

Dampfdruck sinkt allerdings auch die Handhabbarkeit. Schwierigkeiten ergeben sich mitunter bei der Rückgewinnung (Kondensation, Kompression) sowie der Anlagenauslegung (Drucksicherheit: Propan hat bei 25°C bereits einen Dampfdruck von 10 bar), weshalb Propan hier nicht weiter zur Diskussion steht.

Die vorgestellten Dampfdruckkurven gelten nur für die reinen Verbindungen und können als Ergebnis der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Lösungsmittels aufgefasst werden. Beim Trocknungsvorgang sind jedoch die Wechselwirkungen zwischen dem verwendeten Alkan und dem Polymer entscheidend. Dieser Umstand wird hier dennoch nicht berücksichtigt, da die erforderlichen Daten einerseits schwer zugänglich sind, andererseits nicht damit zu rechnen ist, dass der in den Siedepunkten erkennbare Trend innerhalb des Polymers nicht mehr gilt (die Verbindungen entstammen derselben homologen Reihe und unterscheiden sich lediglich in der Anzahl der CH₂-Gruppen).

Die bisherige Diskussion beschäftigte sich ausschließlich mit der Kinetik der Verdampfung und soll im folgenden um einige thermodynamische Aspekte ergänzt werden. Die für den Vorgang der Verdampfung notwendige Energie ergibt sich aus den Verdampfungsenthalpien, die in Tabelle 5.2 für eine Temperatur von 25°C aufgeführt sind.

Tabelle 5.2: Physikalische Konstanten einiger Alkane

Verbindung	Sdp. in °C	M in g/mol	ρ^* in g/mL	ΔH_{verd}^* in kJ/mol	ΔH_{verd}^* in kJ/kg	ΔH_{verd}^* in kJ/L
Butan	-0,5	58,12	0,5788	14,79	335,4	196,3
Pentan	36,1	72,15	0,6262	21,02	361,7	209,3
Hexan	68,7	86,18	0,6603	26,43	366,3	229,4
Heptan	98,4	100,2	0,6837	31,56	366,2	241,8

* für 25°C^[50]

In der homologen Reihe steigen die Verdampfungsenthalpien mit zunehmender Molmasse, wenn man sie auf ein Mol oder einen Liter der jeweiligen Verbindung bezieht, deutlich an. Legt man sie für die Verdampfung eines Kilogramms zu Grunde, verlieren die Daten den eindeutigen Trend. Nach einem starken Anstieg vom Butan zum Pentan bleiben die Enthalpien in etwa konstant.

Fazit dieser Betrachtung ist, dass Butan und Pentan aufgrund ihres deutlich höheren Dampfdruckes und der geringeren Verdampfungsenthalpie (betrachtet für 25°C) dem für anionische Dispersionspolymerisationen üblicherweise verwendeten Hexan oder höheren Homologen vorgezogen werden sollten. Dadurch wäre eine schnellere und kosteneffizientere Trocknung des Polymerisats möglich, die sich an die Filtration, Sedimentation oder Zentrifugation anschließt. Unberücksichtigt bleibt die Rückgewinnung des verdampften Lösungsmittels, die sich mit fallendem Siedepunkt der jeweiligen Verbindung immer aufwendiger und kostenintensiver gestaltet (Abbildung 5.2). In Kapitel 5.4 muss erörtert werden, inwieweit Butan und Pentan als Lösungsmittel geeignet sind.

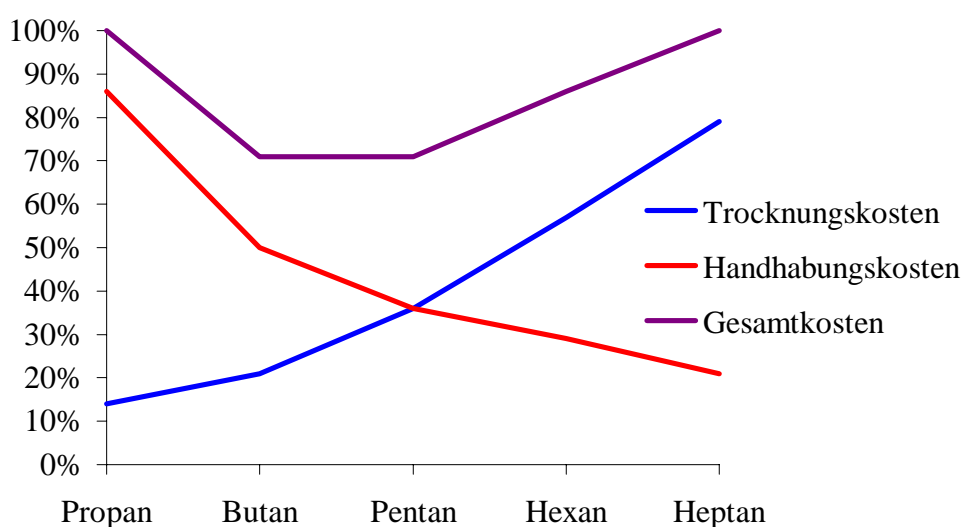


Abbildung 5.2: Darstellung des geschätzten relativen Kostenverlaufs

5.4 Phasendiagramme

5.4.1 Vorbetrachtungen

Bisherige Überlegungen zeigten, dass die Alkane aufgrund ihrer Passivität gegenüber Lithiumorganylen und der Unlöslichkeit von Poly(styrol) als Reaktionsmedium für die anionische Dispersionspolymerisation geeignet sind. Des Weiteren wurde aufgeführt, welche wirtschaftlichen Vorteile die Verwendung von Butan und Pentan gegenüber den höheren Homologen hat. Zwei wichtige Gesichtspunkte blieben bisher unberücksichtigt:

1. Poly(butadien) ist als stabilisierender Block des Dispergators bei Verwendung von Hexan als kontinuierliches Medium geeignet. Entsprechende Untersuchungen bezüglich Butan und Pentan stehen aus.
2. Alkane sind grundsätzlich Nichtlöser für Poly(styrol). Das Reaktionsmedium besteht jedoch aus einer Mischung aus Alkan und dem Lösungsmittel Styrol. Mit steigendem Styrolgehalt nimmt die Fähigkeit der Mischung zu, Poly(styrol) zu lösen.

Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, Untersuchungen anzustellen, die zum einen klären sollen, ob Butan und Pentan ausreichend attraktiv mit Poly(butadien) wechselwirken, und zum anderen, bis zu welchem Mischungsverhältnis von Alkan zu Styrol Poly(styrol) unlöslich ist. Aus dieser Erkenntnis kann dann eine für die Reaktion sinnvolle Monomerkonzentration ermittelt werden.

5.4.2 Vorversuche

5.4.2.1 Löslichkeitsverhalten von Poly(butadien)

Ziel dieser Vorversuche war die qualitative Ermittlung des Löslichkeitsverhaltens von Poly(butadien) in Styrol, Butan, Pentan, Hexan und Heptan sowie einer Mischung aus Styrol und den Alkanen. Dafür wurde reines Poly(butadien) zunächst mit dem jeweiligen Lösungsmittel versetzt und das Lösungs-/Quellungs-Verhalten bei 25°C untersucht. Die qualitativen Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Quellungs- und Lösungsverhalten von Poly(butadien) gegenüber ausgewählten Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Beobachtung
Butan	Quellung
Pentan	Quellung
Hexan	starke Quellung
Heptan	starke Quellung
Styrol	Lösung

Quellung resultiert aus der Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen zwischen den verknäulten Polymerketten, wodurch das Volumen des Materials zunimmt. Aus dieser

Aufnahme von Lösungsmittel folgt bereits eine zumindest schwache attraktive Wechselwirkung zwischen Poly(butadien) und den eingesetzten Alkanen. Da der Lösungsvorgang bei Polymeren jedoch meist einige Zeit in Anspruch nimmt, wurden die oben beschriebenen Vorversuche im Falle der Alkane nach der Quellung abgebrochen und von einer anderen Versuchsserie abgelöst. Der Umstand, dass Styrol Poly(butadien) relativ zügig löst, sollte dabei ausgenutzt werden. Aus Poly(butadien) und Styrol wurde eine 2%ige homogene Lösung hergestellt und 1 mL dieser Lösung in 100 mL des jeweiligen Alkans getropft. Beobachtet wurde, ob das Poly(butadien) ausfiel oder in Lösung blieb.

Diese Vorgehensweise bot den großen Vorteil bereits gelöster Polymerketten. Der Lösevorgang erfolgt in einem guten Lösungsmittel wie Styrol recht schnell (2 bis 24 h), dauert aber in einem schlechten mitunter mehrere Monate, wobei der Auflösung – wie oben angeführt – starke Quellung vorausgeht.^[37] Durch die Einlagerung von Lösungsmittel nähert sich der Brechungsindex des gequollenen Materials dem der aufgenommenen Verbindung so stark an, dass eine Phasengrenze nur sehr schlecht ausgemacht werden kann. In der vermeintlichen Lösung befindet sich dann noch immer stark gequollenes, aber nicht gelöstes Polymer.

Befindet sich das Poly(butadien) aber bereits in Lösung, kann es beim Vermischen mit dem jeweiligen Alkan entweder ausfallen oder in Lösung verbleiben. Aufgrund der starken Verdünnung ist der Einfluss des Styrols als eher gering zu betrachten. Tabelle 5.4 zeigt die Ergebnisse der Versuche auf.

Tabelle 5.4: Beobachtungen beim Versetzen ausgewählter Lösungsmittel mit einer 2%igen Lösung von Poly(butadien) in Styrol

Lösungsmittel	Beobachtung	Ergebnis: Verhalten gegenüber Poly(butadien)
Butan	starke Ausfällung	Quellungs-, aber kein Lösungsmittel
Pentan	Trübung	Quellungs- und bedingt Lösungsmittel
Hexan	klare Lösung	Lösungsmittel
Heptan	klare Lösung	Lösungsmittel

Es bleibt festzuhalten, dass Styrol ein gutes Lösungsmittel für Poly(butadien) ist, wobei der Lösevorgang relativ schnell erfolgt. Heptan und Hexan sind unter den Versuchsbedingungen ebenfalls geeignete Lösungsmittel, allerdings dauert der Lösevorgang sehr lange. Pentan ist für Poly(butadien) ein starkes Quellungs- und ein mittelmäßiges Lösungsmittel. Die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den beiden

Substanzen sind so stark, dass es nicht zur Ausfällung von Poly(butadien) kommt. Einen Nichtlöser stellt das Butan für Poly(butadien) dar. Die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Butan und Poly(butadien) sind lediglich so stark, dass sie zur Quellung, nicht aber zur Lösung des Polymers ausreichen. Durch Erhöhung des Styrolanteils kann jedoch eine Mischung erhalten werden, die in der Lage ist, Poly(butadien) zu lösen. Nähere Untersuchungen des Lösungsvermögens von Butan und Pentan bezüglich des verwendeten Dispergators folgen in Kapitel 5.4.2.3.

5.4.2.2 Löslichkeitsverhalten von Poly(styrol)

Poly(styrol) ist in monomerem Styrol gut, in Alkanen sehr schwer löslich. Durch die Zugabe von Styrol zu einem Alkan wird dessen Lösungsvermögen aber deutlich gesteigert. Von Interesse ist die Konzentration an Styrol in dem jeweiligen Alkan, bei der die Mischung keine nennenswerten Mengen an Poly(styrol) zu lösen vermag. Zu diesem Zweck wurden notwendige Phasendiagramme ermittelt (siehe Kapitel 5.4.3).

5.4.2.3 Löslichkeitsverhalten des Dispergators

Die nur bedingte Löslichkeit von Poly(butadien) in Pentan sowie die Unlöslichkeit in Butan erfordern eine eingehendere Untersuchung des Verhaltens des Dispergators in den beiden Alkanen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Löslichkeit des Dispergators in Butan und Pentan im Vergleich zum reinen Poly(butadien) durch den Poly(styrol)block deutlich reduziert ist. Würde die Wechselwirkung zwischen Dispergator und dem reinen Alkan allein über die Wirksamkeit des Dispergators entscheiden, so wäre anzunehmen, dass Butan nicht und Pentan unter Umständen bedingt als kontinuierliches Medium für die anionische Dispersionspolymerisation geeignet sind.

Beim Reaktionsstart liegt jedoch kein reines Alkan, sondern eine Mischung aus Alkan und Styrol vor. Durch die Gegenwart von Styrol wird die Fähigkeit des Mediums, Poly(butadien) bzw. Dispergator zu lösen, gesteigert. Durch Klärungstitrationen wurde ermittelt, wie hoch der Anteil an Styrol mindestens sein muss, damit die erforderliche Dispergatormenge (2,5% bezogen auf das eingesetzte Styrol) entweder eine opaleszierende oder klare Lösung bildet.

Dafür wurden 20 mL des jeweiligen Alkans (Butan bzw. Pentan) in einem Druckgefäß vorgelegt und mit einer Lösung von 2,5% Dispergator in Styrol tropfenweise versetzt. Es wurde das Volumen bestimmt, das nötig war, um die anfängliche Ausfällung wieder aufzulösen, bis die Mischung

- a.) opaleszierte
- b.) klar war.

Dabei ergab sich beim Butan ein Mindeststyrolgehalt von 21,0%, um eine opaleszierende Reaktionsmischung zu erhalten. Bei 28,1% wurde die Mischung schließlich klar. Im Falle des Pentans waren für eine opaleszierende lediglich 7% und für eine klare Lösung 22,6% Styrol nötig.

Die Opaleszenz belegt, dass die Dispergatormoleküle im Reaktionsmedium Micellen bilden. Diese Micellenbildung deutet darauf hin, dass ein Zustand erreicht ist, in dem der Dispergator amphipathische Eigenschaften zeigt. Dabei sind die attraktiven Wechselwirkungen zwischen der Alkan/Styrol-Mischung und dem Poly(butadien)block des Dispergators hinreichend stark, während die Mischung für den Poly(styrol)block weiterhin Nichtlöser ist.

Dies entspricht den in Kapitel 4.3 der Grundlagen aufgestellten Forderungen für einen geeigneten Dispergator.

5.4.3 Ermittlung der Phasendiagramme

Für die anionische Dispersionspolymerisation ist das Lösungsverhalten der Mischung von Styrol und dem verwendeten Alkan, die zusammen die kontinuierliche Phase bilden, gegenüber Poly(styrol) von großer Bedeutung. Aus diesem Grund wurde für die Systeme

Butan/Styrol/Poly(styrol)

technisches Pentan/Styrol/Poly(styrol)

reines Pentan/Styrol/Poly(styrol)¹

Hexan/Styrol/Poly(styrol)

Heptan/Styrol/Poly(styrol)

¹ Die Phasendiagramme von technischem und reinem Pentan unterschieden sich nicht signifikant. Daher wird im weiteren Verlauf nur auf das technische Pentan Bezug genommen, das kurz als Pentan bezeichnet wird.

bei einer Temperatur von 45°C und für Pentan zusätzlich bei 20, 60 und 80°C das jeweilige Phasendiagramm bestimmt. Die Phasendiagramme wurden aus den Daten der Trübungstitration berechnet und in Dreiecksdiagrammen – der üblichen Präsentationsform – dargestellt.

5.4.3.1 Vorgehensweise

Die Apparatur bestand aus einem 100 mL fassenden, temperierbaren Druckgefäß, welches über Leitungen mit zwei Vorratsbüretten für Styrol und dem zu untersuchenden Alkan verbunden war. Die Vorratsbüretten verfügten über eine Volumenskalierung sowie über einen mit einem Thermostaten verbundenen Temperiermantel. Während das Druckgefäß auf die zu untersuchende Temperatur erwärmt wurde (20, 45, 60 und 80°C), war die Temperatursteuerung für die Büretten immer auf 25°C eingestellt (Temperaturabhängigkeit der Dichte). Aufgrund des hohen Dampfdruckes bei den verwendeten Temperaturen war es notwendig, mit Argonüberdruck zu arbeiten. Dabei wurde der Druck im Druckgefäß auf 1 bar über dem zu erwartenden Dampfdruck des reinen Alkans eingestellt. Um eine ausreichende Fördergeschwindigkeit von den Vorratsbüretten zum Druckgefäß sicherzustellen, musste die Druckdifferenz zwischen diesen Anlagenteilen mindestens 3 bar betragen.

Für die Titrationsen wurden jeweils 5 mL einer Lösung von Poly(styrol) in Styrol mit Konzentrationen zwischen 0,1 und 30 Gew.-% im Druckgefäß vorgelegt und mit dem zu untersuchenden Kohlenwasserstoff aus der Vorratsbürette bis zur Trübung tropfenweise versetzt. Am Trübungspunkt wurde das eingegebene Volumen von der Vorratsbürette abgelesen und in die Masse des Alkans umgerechnet. Bei den weniger flüchtigen Alkanen Pentan, Hexan und Heptan wurde die Masse nach dem Abkühlen der Titrationsmischung auf 5 bis 10°C zusätzlich gravimetrisch bestimmt.

Nach der Ermittlung des ersten Trübungspunktes wurde reines Styrol über die zweite Bürette in das Druckgefäß gepresst, woraufhin sich das zuvor ausgefallene Poly(styrol) wieder auflöste. Damit ergab sich ein neues Verhältnis von Poly(styrol) zu Styrol, für das durch erneute Alkan-Zugabe ebenfalls der Trübungspunkt bestimmt wurde. Diese Prozedur wurde vier bis acht Mal wiederholt, wodurch eine höhere Anzahl an Messpunkten für die Berechnung der Phasendiagramme zur Verfügung stand.

5.4.3.2 Darstellung der Phasendiagramme

In der Abbildung 5.3 ist das Phasendiagramm für Butan, Pentan, Hexan und Heptan bei 45°C dargestellt. Die Binodalkurve trennt das homogene Einphasengebiet vom Zweiphasengebiet. Bei sämtlichen Alkanen ist die erhöhte Löslichkeit von Poly(styrol) mit steigendem Styrolanteil erkennbar. Durch den Wechsel vom höchsten untersuchten Homologen Heptan über Hexan und Pentan zum Butan zeigt sich, dass immer mehr Styrol in der Mischung vorhanden sein muss, um eine bestimmte Menge an Poly(styrol) zu lösen. Diese Beobachtung gilt für den gesamten Kurvenverlauf.

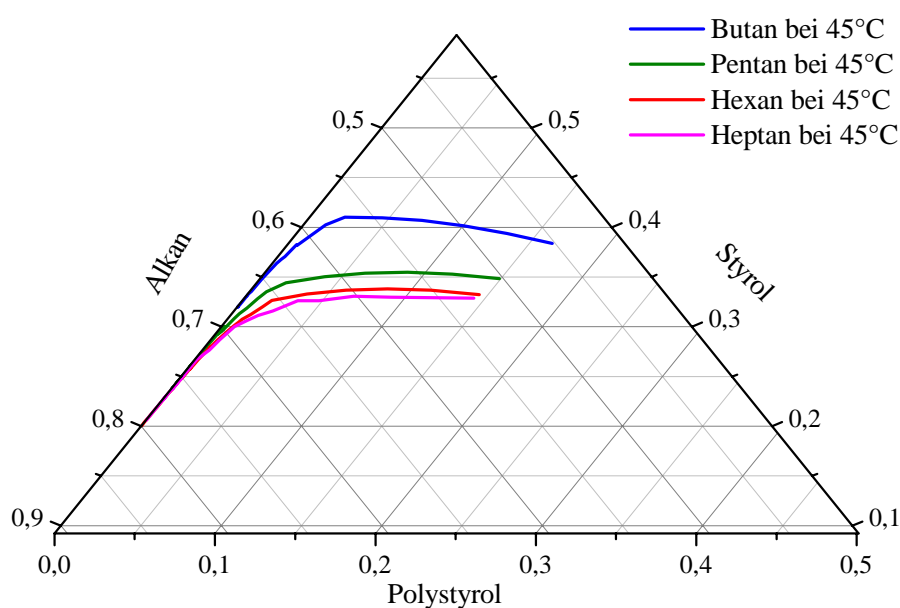


Abbildung 5.3: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm von Poly(styrol)/Styrol/Butan, Pentan, Hexan und Heptan bei 45°C. Gezeigt sind die Binodalkurven im untersuchten Zusammensetzungsbereich.

Der extrapolierte Schnittpunkt der Binodalkurve mit der Achse des Zweistoffgemisches Alkan/Styrol ergibt einen Richtwert für den einzustellenden Styrolanteil des Reaktionsgemisches, wenn das während der Polymerisation entstehende Poly(styrol) über den gesamten Umsatzbereich in der Reaktionsmischung unlöslich sein soll.

Bei einer anionischen Polymerisation ist bei einer Zielmolmasse von 100.000 g/mol schon bei einem Polymerisationsgrad von eins ein Umsatz von 0,1% erreicht. Es genügt daher das Verhältnis von Alkan zu Styrol so zu wählen, dass bei diesem Umsatz die Löslichkeitsgrenze überschritten wird. In Tabelle 5.5 sind empfohlene Zusammensetzungen für die Reaktionslösung angegeben, damit bei einem Umsatz von ca. 0,1%

Ausfällung stattfindet. Eine Mischung mit einem geringeren als dem so ermittelten Styrolanteil ist nicht in der Lage, Poly(styrol) zu lösen. Erhöht man den Gehalt des Monomers über diesen Wert, so geht das Poly(styrol) – zumindest zum Teil – in Lösung. Um das Auflösen des Poly(styrol)s zu vermeiden, ist es wichtig, den Styrolanteil stets unter dem ermittelten Grenzwert zu halten.

Tabelle 5.5: Grafisch ermittelte Maximalkonzentration an Styrol bei 45°C

Alkan	Styrolanteil in Gew.-%	Alkananteil in Gew.-%
Butan	31,2	68,8
Pentan	23,9	76,1
Hexan	20,4	79,6
Heptan	19,2	80,8

Für den Reaktionsstart bedeutet ein höherer Styrolanteil in der Reaktionsmischung eine Verzögerung der Heterogenisierung, da durch die Polymerisation gebildetes Poly(styrol) zunächst in Lösung bleibt und erst dann ausfällt, wenn entweder der Styrolanteil durch die Reaktion weit genug abgesunken (Mischung wird zum Nichtlöser für Poly(styrol)) oder der Gehalt an Poly(styrol) über die Sättigungsgrenze angestiegen ist. Diese beiden Prozesse sind nicht unabhängig voneinander, sondern finden parallel statt. In Kapitel 5.4.3.5 wird die Umsatzabhängigkeit des Fällungspunktes für die untersuchten Alkane diskutiert.

Aus Tabelle 5.5 ist ersichtlich, dass bei Verwendung von Heptan weniger Styrol (20,6 Gew.-%) im Reaktionsgemisch zugegen sein darf, um nach Reaktionsstart innerhalb des Zweiphasengebietes zu bleiben als bei den niederen Homologen. Butan erweist sich als das wirksamste Fällungsmittel, in dessen Gegenwart auch bei einem Styrolanteil von bis zu 32,5 Gew.-% Poly(styrol) nicht in Lösung geht.

5.4.3.3 Temperaturabhängigkeit

Neben der Untersuchung des Einflusses der Alkane auf die Löslichkeit von Poly(styrol) in der Reaktionsmischung sollte auch die Temperaturabhängigkeit der Phasendiagramme

ermittelt werden. Dazu wurden die Phasendiagramme von Pentan bei 20, 45, 60 und 80°C bestimmt und in Abbildung 5.4 dargestellt.

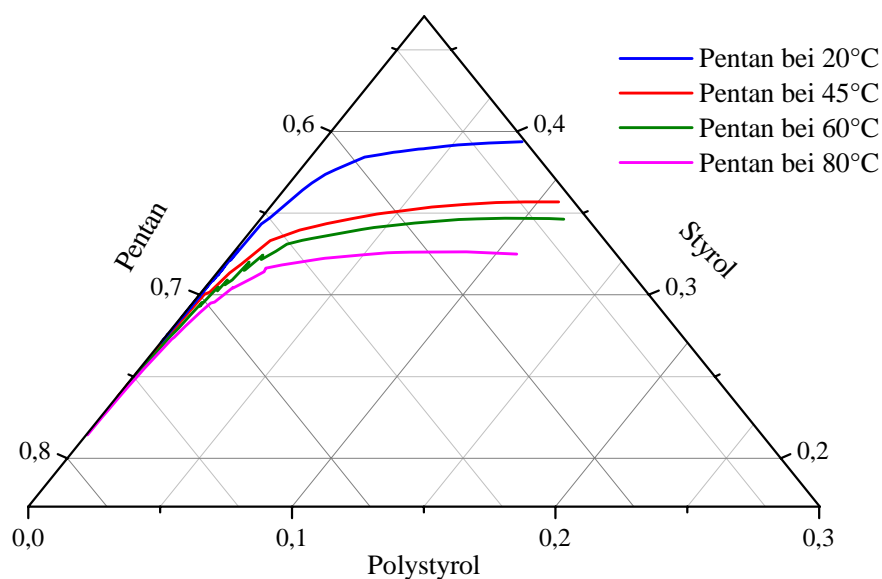


Abbildung 5.4: Phasendiagramm von Pentan/Styrol/Poly(styrol) für verschiedene Temperaturen. Dargestellt sind die Binodalkurven im untersuchten Zusammensetzungsbereich.

Die zu den verschiedenen Temperaturen gehörenden Binodalkurven machen die gesteigerte Löslichkeit von Poly(styrol) bei Temperaturerhöhung deutlich. Daraus folgt die Notwendigkeit eines höheren Pentangehaltes für gesteigerte Reaktionstemperaturen. In Kapitel 5.4.3.6 wird die Umsatzabhängigkeit des Fällungspunktes für verschiedene Temperaturen diskutiert.

5.4.3.4 Umsatzabhängigkeit des Fällungspunktes

Alle bisherigen wie auch die zukünftigen Beschreibungen sind starke Vereinfachungen der tatsächlichen Situation im Reaktionssystem. Bei der anionischen Polymerisation ist der Polymerisationsgrad vom Umsatz abhängig. Mit wachsendem Polymerisationsgrad verändern sich die Eigenschaften der wachsenden Kette von denen des Styrols (z.B. Mischbarkeit mit Alkanen) bis zu denen des Poly(styrol)s (Ausfällung in Alkanen), wobei keine scharfe Grenze gezogen werden kann. Ein Richtwert ist jedoch die kritische Molmasse, bei der es zur Ausfällung kommt.

Des Weiteren wurde bei der Ermittlung der Phasendiagramme keinerlei Assoziation der Poly(styryl)lithium-Moleküle berücksichtigt. Diese haben sicherlich ein anderes Löslichkeitsverhalten als das verwendete Poly(styrol), entziehen sich jedoch aufgrund ihrer schweren Handhabbarkeit einer Untersuchung für die Erstellung von Phasendiagrammen. Das Arbeiten mit einem Poly(styrol)standard war somit die einzige praktikable Lösung für die Ermittlung der Phasendiagramme, obwohl dabei weder der umsatzabhängige Polymerisationsgrad noch die Assoziation der lithiumorganischen Polymerketten berücksichtigt wurde. Es ist allerdings davon auszugehen, dass die Löslichkeit des Poly(styrol)s aufgrund der Assoziation des Poly(styryl)lithiums zusätzlich verringert ist.

In den bisherigen Betrachtungen bezüglich der geeigneten Styrolkonzentrationen wurde vorausgesetzt, dass nur solche Mischungen für eine anionische Dispersionspolymerisation geeignet sind, in denen Poly(styrol) gänzlich unlöslich ist. Daher wurde der Verlauf der Binodalkurve bis hin zum Zweistoffgemisch Alkan/Styrol oder 0,1% Umsatz extrapoliert. Folge dieser Unlöslichkeit ist, dass nach dem Polymerisationsstart entstehendes Poly(styrol) (oder besser Oligostyrol) dann ausfällt, wenn die kritische Molmasse – wie es bereits in den Grundlagen (siehe Kapitel 4.2) beschrieben wurde – überschritten ist. Wählt man eine Reaktionsmischung mit einem höheren Styrolanteil, so bleibt das gebildete Polymer auch dann noch in Lösung, weil die Zusammensetzung einem Punkt im Phasendiagramm entspricht, der im Einphasengebiet liegt. Erst nach Überschreiten der Binodalkurve in Richtung Zweiphasengebiet (durch den fortschreitenden Umsatz) kommt es zur Heterogenisierung durch Ausfällung von Poly(styrol). Die Ausfällung ist in diesem Fall nicht nur vom erzielten Polymerisationsgrad, sondern auch von der Gemischzusammensetzung und damit der Löslichkeit von Poly(styrol) abhängig. Die Gemischzusammensetzung entspricht zunächst dem Verhältnis von Styrol zu Alkan vor der Zugabe von sec-Butyllithium. Der Gewichtsanteil des Alkans bleibt über den gesamten Reaktionsverlauf konstant, während sich das Verhältnis von Styrol zu Poly(styrol) fortlaufend ändert. Die Summe des Styrol und Poly(styrol)anteils bleibt jedoch ebenfalls konstant. Diesen Umstand kann man zur Erstellung von Diagrammen nutzen, aus denen man für die Zusammensetzung eines beliebigen Reaktionsgemisches den Umsatz ermitteln kann, bei dem es zur Ausfällung von Poly(styrol) kommt. Diese Diagramme werden in den Kapiteln 5.4.3.5 und 5.4.3.6 vorgestellt und ausgewertet.

5.4.3.5 Umsatzabhängigkeit des Fällungspunktes für verschiedene Alkane

Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass für das Erzeugen einer einheitlichen Dispersion eine frühe Ausfällung bei geringem Umsatz notwendig erscheint (Literatur). Mit dem Umsatz steigt die Viskosität des Systems, woraus Schwierigkeiten für die Bildung einheitlicher Teilchen resultieren können. Es ist aber nicht auszuschließen, dass ein Einsetzen der Heterogenisierung bei höheren Umsätzen Vorzüge hat, die zur Zeit nicht bekannt sind. Daher soll in diesem Kapitel eine Möglichkeit vorgestellt werden, wie berechnet werden kann, welche Zusammensetzung das Reaktionsgemisch haben muss, damit bei einem bestimmten Umsatz die Ausfällung einsetzt. Umgekehrt kann für ein vorgegebenes Reaktionsgemisch der Umsatz am Fällungspunkt vorhergesagt werden.

Abbildung 5.5 zeigt ein aus den Dreiecksdiagrammen abgeleitete Auftragung mit dem Gewichtsanteil des Alkans auf der Ordinate und dem Umsatz an Styrol auf der Abzisse. Die eingezeichneten Kurven der verschiedenen Alkane sind Fällungskurven, die angeben, wie hoch der Anteil des jeweiligen Alkans sein muss, wenn bei einem bestimmten Umsatz die Ausfällung stattfinden soll. Die Fällungskurve entspricht damit der Binodalkurve der Dreiecksdiagramme.

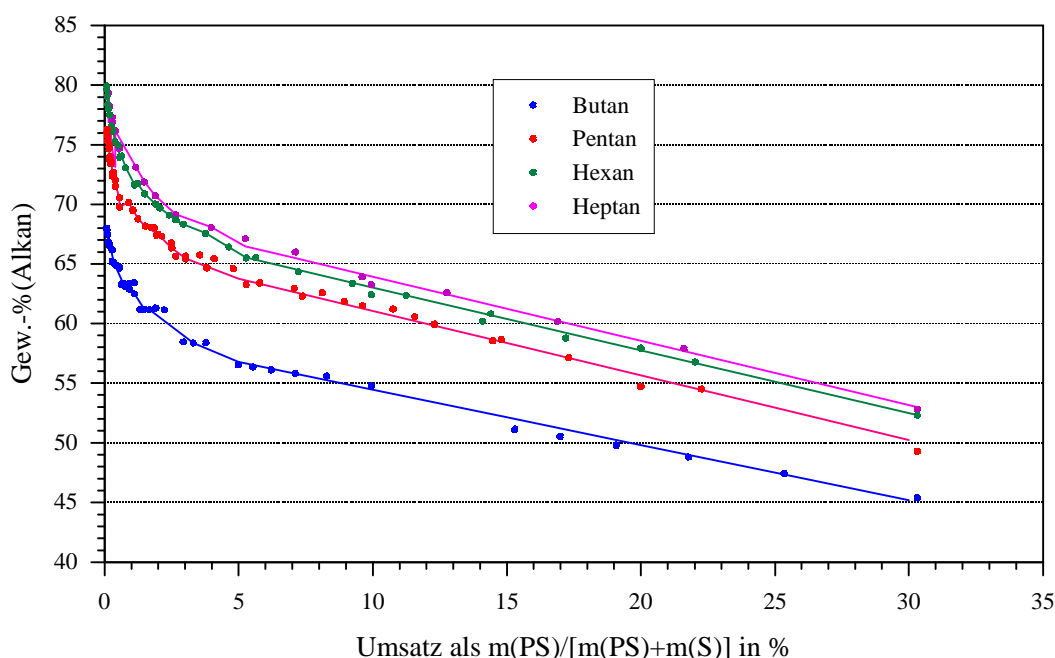


Abbildung 5.5: Fällungskurven von Butan, Pentan, Hexan und Heptan bei 45°C

Es zeigt sich, dass die Fällungskurven in einem Umsatzintervall von 5 bis 30% einen weitgehend linearen und für Umsätze unter 5% einen angenähert exponentiellen Verlauf aufweisen. In Tabelle 5.6 sind die Formeln der Regressionsgeraden und -kurven aufgeführt, die die gemessenen Daten gut beschreiben. Mit diesen Gleichungen ist es möglich, für einen beliebigen Umsatz zwischen 30 und 0,1% die Zusammensetzung der Ausgangsmischung aus Alkan und Styrol zu berechnen, damit beim gewählten Umsatz die Phasenseparation einsetzt. Für Umsätze über 30% ist eine Abschätzung möglich, sofern die Linearität der Fällungskurve dort gilt.

Tabelle 5.6: Formeln zur Berechnung des Alkananteils zur Erzielung der Heterogenisierung des Reaktionssystems bei einem gewünschten Umsatz (zwischen 0,1 und 30%)

Alkan	exponentieller Abschnitt ¹ für Umsätze < 5%	linearer Abschnitt für Umsätze > 5%
	$\text{Gew.}\%(\text{Alkan}) = a \cdot \text{Umsatz}^b$	$\text{Gew.}\%(\text{Alkan}) = a \cdot \text{Umsatz} + b$
Butan	$a = 61,97; b = -0,0456; r = 0,93$	$a = -0,46; b = 58,95; r = 0,99$
Pentan	$a = 69,14; b = -0,0417; r = 0,99$	$a = -0,59; b = 67,35; r = 0,99$
Hexan	$a = 71,96; b = -0,0440; r = 0,99$	$a = -0,52; b = 68,13; r = 0,99$
Heptan	$a = 72,81; b = -0,0453; r = 0,99$	$a = -0,55; b = 69,55; r = 0,99$

In Tabelle 5.7 sind die Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen für das jeweilige Alkan angegeben, wenn bei einem bestimmten Umsatz die Ausfällung stattfinden soll, wie sie sich mit den Formeln aus Tabelle 5.6 ergeben.

Tabelle 5.7: Berechnete Ausgangszusammensetzungen der Reaktionsmischung, damit bei vorgegebenem Umsatz eine Phasenseparation einsetzt.

Umsatz in %	Alkan zu Styrol-Verhältnis als m(Alkan)/m(Styrol)			
	Butan/Styrol	Pentan/Styrol	Hexan/Styrol	Heptan/Styrol
0,1	68,8/32,2	76,1/23,9	79,6/20,4	80,8/19,2
1	62,0/38,0	69,1/30,9	72,0/28,0	72,8/27,2
5	56,6/43,4	64,4/35,6	65,5/34,5	66,8/33,2
10	54,3/45,7	61,4/38,6	62,9/37,1	64,0/36,0
20	49,7/50,3	55,5/44,5	57,7/42,3	58,5/41,5
30	45,1/54,9	49,6/50,4	52,4/47,6	53,0/47,0

¹ Es gibt sicherlich mathematische Funktionen, welche die Kurven noch präziser beschreiben. Hier ging es jedoch darum, mit einfachen Formeln zuverlässige Vorausberechnungen zu ermöglichen.

5.4.3.6 Umsatzabhängigkeit des Fällungspunktes für verschiedene Temperaturen

Analog zur Betrachtung in Kapitel 5.4.3.5 kann auch für die untersuchten Temperaturen die Umsatzabhängigkeit des Fällungspunktes bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit ist dies nur für Pentan bei Temperaturen von 20, 45, 60 und 80°C durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 5.6 dargestellt.

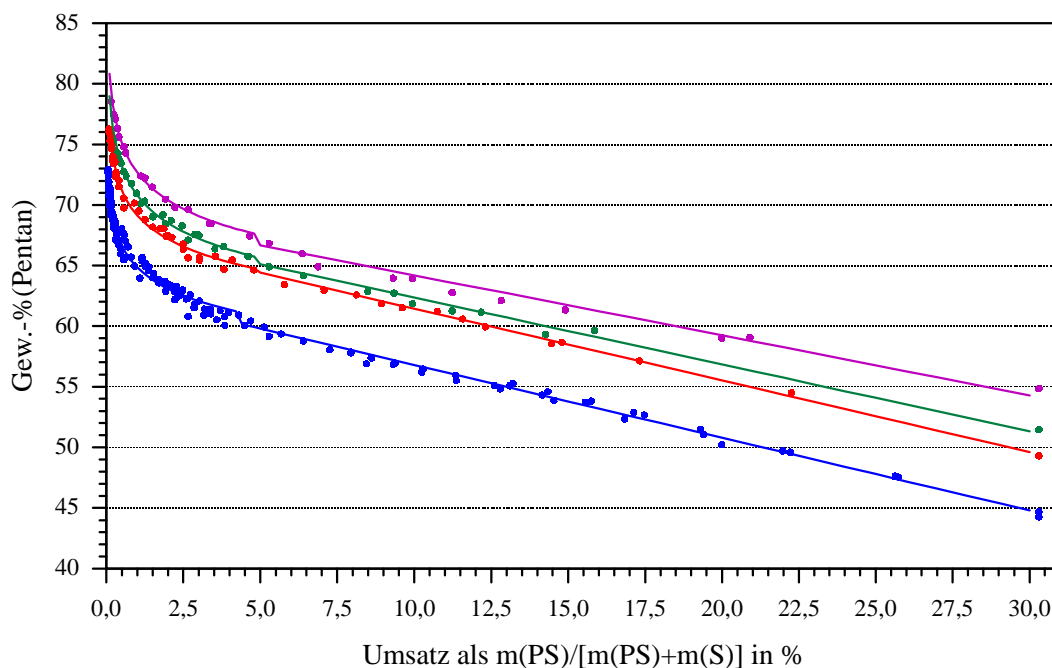


Abbildung 5.6: Umsatzabhängigkeit des Fällungspunktes für verschiedene Temperaturen: blau = 20°C, rot = 45°C, grün = 60°C und violett = 80°C. Der Knick im Kurvenverlauf bei 5% Umsatz ist rechnerisch bedingt (Wechsel der Formel für die Berechnung).

Erneut ist auffällig, dass die Fällungskurven aus einem linearen (für Umsätze über 5%) und einem exponentiellen (für Umsätze unter 5%) Teil bestehen. Tabelle 5.8 gibt die Gleichungen der Regressionsgeraden und -kurven für den jeweiligen Umsatzbereich an, die gut mit den Messpunkten korrelieren. Folglich ist es möglich, für jede der betrachteten Temperaturen zu berechnen, bei welchem Umsatz in Abhängigkeit von der Systemzusammensetzung die Ausfällung von Poly(styrol) stattfindet.

Tabelle 5.8: Formeln zur Berechnung des temperaturabhängigen Pentananteils zur Erzielung der Heterogenisierung des Reaktionssystems bei einem gewünschten Umsatz (zwischen 0,1 und 30%).

Temperatur	exponentieller Abschnitt für Umsätze < 5%	linearer Abschnitt für Umsätze > 5%
	$\text{Gew.-%(Pentan)} = a \cdot \text{Umsatz}^b$	$\text{Gew.-%(Pentan)} = a \cdot \text{Umsatz} + b$
20°C	$a = 64,86; b = -0,0396; r = 0,97$	$a = -0,60; b = 62,79; r = 0,99$
45°C	$a = 69,14; b = -0,0417; r = 0,99$	$a = -0,59; b = 67,35; r = 0,99$
60°C	$a = 70,80; b = -0,0474; r = 0,98$	$a = -0,55; b = 67,86; r = 0,99$
80°C	$a = 72,69; b = -0,0461; r = 0,99$	$a = -0,49; b = 69,01; r = 0,98$

In Tabelle 5.9 sind beispielhaft die Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen für die untersuchten Temperaturen angegeben, wenn bei den angegebenen Umsätzen die Ausfällung stattfinden soll. Die Gleichungen aus Tabelle 5.8 dienten als Berechnungsgrundlage.

Tabelle 5.9: Berechnete Ausgangszusammensetzungen der Reaktionsmischung, damit bei vorgegebenem Umsatz eine Phasenseparation einsetzt.

Umsatz in %	Verhältnis von Pentan zu Styrol in m(Pentan)/m(Styrol)			
	20°C	45°C	60°C	80°C
0,1	71,1/28,9	76,1/23,9	79,0/21,0	80,8/19,2
1	64,8/35,2	69,1/30,9	70,8/29,2	72,7/27,3
5	59,8/40,2	64,4/35,6	65,1/34,9	66,7/33,3
10	56,8/43,2	61,4/38,6	62,4/37,6	64,2/35,8
20	50,8/49,2	55,5/44,5	56,8/43,2	59,2/40,8
30	44,8/55,2	49,6/50,4	51,3/48,7	54,3/45,7

In den Kapiteln 5.4.3.5 und 5.4.3.6 wurden die Grundlagen für die Vorausberechnung optimaler Gemischzusammensetzungen und des Umsatzes am Fällungspunkt bei der ADP geschaffen. In keiner der vorliegenden Publikationen wurde bisher eine derartige Berechnungsmethode für die Einflussnahme auf den Umsatz am Fällungspunkt über die Gemischzusammensetzung vorgestellt. Die ermittelten Formeln können zukünftig zur Prozesssteuerung eingesetzt werden.

5.5 Temperaturwahl

Bei der Wahl der Reaktionstemperatur mussten einige Rahmenbedingungen berücksichtigt werden. Diese konnten in

- wirtschaftliche,
- chemische und physikalische
- sowie technische

Gesichtspunkte unterteilt werden.

Ein wichtiges Kriterium für den Vergleich produzierender Anlagen im Hinblick auf ihre Wirtschaftlichkeit ist die Raum-Zeit-Ausbeute. Bei Wahrung aller anderen Zielgrößen (z.B. Umsatz und Selektivität) ist eine Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute von besonderem Interesse. Diese ist neben apparativen und stofflichen Größen auch von der Reaktionstemperatur abhängig. Eine Steigerung der Reaktionstemperatur führt meistens zu einer gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit und damit zu einer erhöhten Produktivität einer Anlage. Die anionische Polymerisation von Styrol und Butadien in unpolaren Medien verläuft bei Temperaturen unter 25°C relativ langsam. Eine Erhöhung der Temperatur hat eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit eine verbesserte Raum-Zeit-Ausbeute zur Folge. Allerdings sinkt mit steigender Temperatur die Selektivität des Polymerisationsprozesses, da zunehmend Nebenreaktionen auftreten. Eine solche Nebenreaktion ist die von Janko untersuchte thermische Abspaltung von Lithiumhydrid von den polymerisationsaktiven Kettenenden, die bei Temperaturen über 60°C an Bedeutung gewinnt.^[51-52] Aus dieser Reaktion geht ein polymerisationsinaktives Polymer mit einer endständigen Doppelbindung hervor. Die neu generierte Doppelbindung kann wie ein Monomer in eine wachsende Kette mit der Folge einer Molmassenverdopplung eingebaut werden. Somit verbreitert sich die Molmassenverteilung und das Polymer verliert an Einheitlichkeit.

Neben der Berücksichtigung der chemischen Nebenreaktionen sind auch physikalische Rahmenbedingungen zu beachten. Die Steigerung der Temperatur destabilisiert die

Dispersion. Einerseits steigt das Lösevermögen der kontinuierlichen Phase, andererseits werden die Polymerpartikel weicher. Ersteres reduziert durch den Auflösevorgang die Menge an auf der Oberfläche der Partikel befindlichen Dispergatormolekülen. Die durch Temperaturerhöhung bewirkte Weichheit der Partikel verursacht bei Kollisionen eine gesteigerte Wahrscheinlichkeit zur Aggregation. Beide Effekte verstärken sich in ihrer Wirkung.

Die technischen Randbedingungen werden in erster Linie vom Dampfdruck der verwendeten Lösungsmittel bestimmt. Während des gesamten Polymerisationsprozesses darf keine Temperatur erreicht werden, die einen Dampfdruck der Lösungsmittel verursacht, der über dem zulässigen Arbeitsdruck des verwendeten Reaktors liegt.

Der verwendete Reaktor war bis zu einem Druck von 6 bar zugelassen. Aus Kapitel 5.3 geht hervor, dass Butan bereits bei einer Temperatur von 60°C und Pentan bei 100°C einen Dampfdruck von 6 bar erzeugt.

Aufgrund der starken Exothermie von Styrolpolymerisationen genügt es nicht, die Starttemperatur so zu wählen, dass der kritische Dampfdruck knapp nicht erreicht wird. Vielmehr muss sichergestellt werden, dass die Reaktionswärme auch bei ungünstiger Abfuhr das Reaktionsgemisch nicht über den Grenzwert hinaus aufheizt.

Fazit dieser Überlegungen war die Wahl von Reaktionstemperaturen zwischen 45 und 60°C. Die chemische Reaktion verläuft in diesem Temperaturbereich hinreichend schnell, ohne von Nebenreaktionen bzw. physikalischen Vorgängen negativ beeinflusst zu werden oder die technischen Grenzen der verwendeten Reaktoren zu überschreiten.

5.6 Zusammenfassung der gewählten Versuchsparameter

In den vorherigen Abschnitten wurden die bei den durchzuführenden Versuchen einzustellenden Parameter ermittelt. Diese beziehen sich auf die Reaktionstemperatur, das kontinuierliche Medium, die Konzentration an Monomer, den Dispergator sowie dessen Konzentration im Reaktionssystem. Die folgende Aufstellung gibt einen Überblick über die Empfehlung für das Reaktionssystem.

Temperatur:	45 bis 60°C (Kapitel 5.5)
kontinuierliche Phase:	Butan bzw. Pentan (Kapitel 5.3)
Styrolkonzentration: bei 45°C:	Butan: 21,0 bis 31,2 Gew.-% (Kapitel 5.4.3.2)
bei 45°C:	Pentan: 7,0 bis 23,9 Gew.-% (Kapitel 5.4.3.2)
bei 60°C:	Pentan: 7,0 bis 21,0 Gew.-% (Kapitel 5.4.3.3)
Dispergator:	Poly(styrol- <i>b</i> -butadien) (Kapitel 5.2)
Dispergatorkonzentration ¹ :	2 bis 2,5% (Kapitel 5.2)

¹ Die Konzentration des Dispergators bezieht sich auf das eingesetzte Styrol.

6 Planung und Entwicklung einer Kleintechnikumsanlage

6.1 Vorbetrachtungen

In Kapitel 5 wurde beschrieben, wie die chemischen Einflussfaktoren Reaktionsmedium, Styrolkonzentration, Dispergator, Dispergatorkonzentration und Temperatur für die durchzuführenden Versuche ermittelt wurden. Dieses Kapitel behandelt die technischen Rahmenbedingungen, angefangen mit den Anforderungen über die Planung bis hin zum Aufbau der Kleintechnikumsanlage.

6.2 Forderung an die zu entwickelnde Kleintechnikumsanlage

In der Literatur werden ausschließlich Laborapparaturen für die Durchführung der anionischen Dispersionspolymerisation beschrieben. Diese bieten den Vorzug der leichten Verfügbarkeit, sind jedoch – aus technischer Sicht – in ihrer Anwendbarkeit (z.B. Arbeit unter Druck) stark eingeschränkt. Außerdem ist eine Übertragung der in einer Laborapparatur gewonnenen Erkenntnisse in den Technikumsmaßstab (*scale up*) nicht ohne Probleme möglich. Eines der Kernanliegen dieser Arbeit war daher die Entwicklung einer Anlage, deren Funktionsweisen einer Apparatur im Technikumsmaßstab entsprechen, so dass eine Vergrößerung des Produktionsvolumens (*scale up*) möglich ist.

Im Folgenden sind die Forderungen aufgeführt, die bei der zu entwickelnden Anlage zu beachten waren:

- Das Reaktorvolumen sollte ein Liter betragen, damit Reaktionsansätze mit einem Volumen von bis zu 0,75 Litern umgesetzt werden konnten.
- Es musste die Möglichkeit zur Entfernung von Sauerstoff und Feuchtigkeit aus dem gesamten Reaktionssystem bestehen.
- Der Reaktor musste den Ausschluss von Verunreinigungen aufgrund der hohen Empfindlichkeit der anionischen Polymerisation gewährleisten.
- Die Anlage musste absolute Dichtigkeit sowohl bei Über- als auch bei Unterdruck sicherstellen.
- Die Drucksicherheit der Anlage musste auch die Arbeit mit Flüssiggasen (Butan, Butadien) zulassen.

- Der Reaktor musste stufenlos temperierbar sein.
- Die Abfuhr der Reaktionswärme musste zu jedem Zeitpunkt der Reaktion sichergestellt werden.
- Während der Reaktion sollte die Möglichkeit bestehen, Proben aus dem System auch unter Druck zu entnehmen.
- Die Zugabe sämtlicher Edukte musste ohne Öffnung des Reaktors erfolgen können.
- Die Anlage musste die Option zum halbkontinuierlichen Betrieb bieten.
- Es sollte die Möglichkeit zum Recycling von Lösungsmittel bzw. Butadien bestehen.
- Der Reaktionsverlauf sollte optisch kontrollierbar sein.
- Es sollte eine Möglichkeit zur Online-Prozesskontrolle gefunden werden.

6.3 Umsetzung der Forderungen

Einige der oben angeführten Punkte sind bei jeder anionischen Polymerisation aufgrund der hohen Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen zu beachten, die sofort zum Abbruch der Reaktion führen. Sämtliche Substanzen, die eine Terminierung der lithiierten Kettenenden zur Folge haben, mussten vor Reaktionsbeginn aus der Anlage sowie den Edukten entfernt und während des Betriebs vom gesamten System ausgeschlossen werden. Dafür war es nötig, die Anlage mit einer Kombination aus Vakuum- und Schutzgastechnik auszustatten, die einen quantitativen Austausch des Gasraums gegen das Schutzgas Argon gewährleistete. Für die Edukte mussten Reinigungsprozeduren ausgearbeitet werden, wobei die Reinigungsvorrichtungen sowohl für Butan als auch für Pentan in Kapitel 6.5 und die für Butadien in Kapitel 6.6 vorgestellt werden. Sämtliche Vorratsbüretten, die entweder direkt mit den Reinigungsvorrichtungen verbunden waren oder – im Falle von Styrol – unter Argongegenstrom unter Ausschluss von Luft befüllt wurden, waren mit dem Reaktor über 3 mm Rohrleitungen verbunden und durch Ventile absperbar.

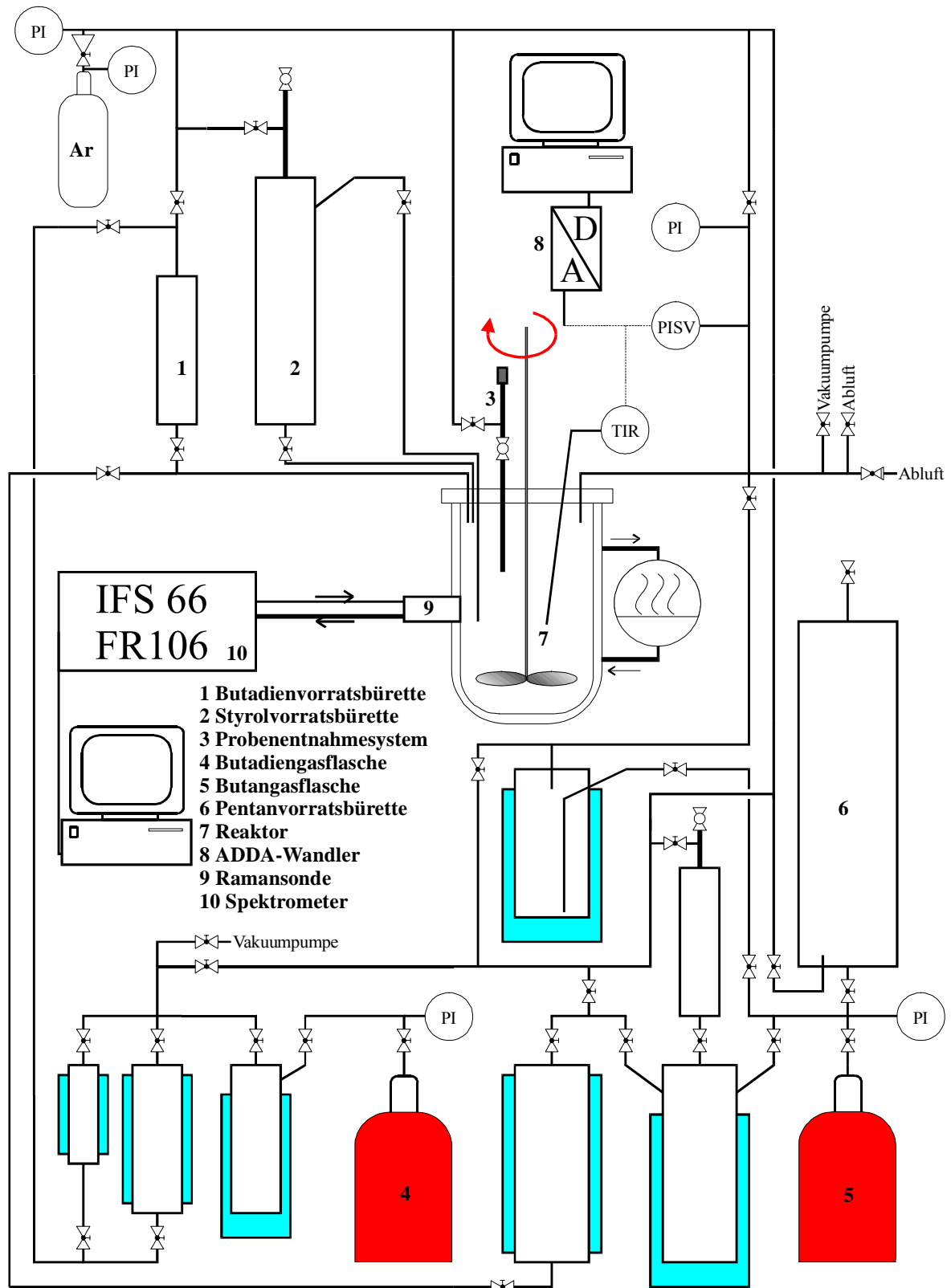


Abbildung 6.1: Skizze der Kleintechnikumsanlage. Genauere Erläuterungen befinden sich in den jeweiligen Kapiteln.

Als Reaktionsraum diente ein 1 L Glasreaktor der Firma Büchi mit einem zulässigen Betriebsdruck von 6 bar. Die Temperierung erfolgte über einen Außenmantel aus Glas, der mit einer Thermostat/Kryostat-Kombination verbunden war. Während der Kryostat durchgehend arbeitete, wurde der Thermostat über einen Temperaturfühler so geregelt, dass der Wärmeüberträger (vollentsalztes Wasser) immer die eingestellte Temperatur aufwies. Durch diese Kombination war es möglich, die freigesetzte Reaktionswärme abzuführen. Limitierend war dabei der Wärmedurchgang vom Reaktorinhalt durch die 9 mm starke Glaswandung des Reaktors bis zum Wärmeträger.

Die Rührung der Reaktionsmischung bewerkstelligte ein Propellerrührer, der über einen gasdichten Magnetkupplungsaufsatz im Deckel des Reaktors von einem Rührmotor angetrieben wurde. Im Deckel des Reaktors befanden sich zusätzlich vier Bohrungen für Gas- und Chemikalienzuleitungen, einen Thermofühler zur Erfassung der Reaktorinnentemperatur sowie für ein Probenentnahmesystem, welches in Kapitel 6.4 vorgestellt wird.

Da der Reaktor keinen Ausfluss besaß, musste zur Entnahme des Reaktionsproduktes und für die Reinigung der Glasreaktor demontiert werden. Es bestand jedoch die Möglichkeit, das Butan bzw. Pentan nach der Reaktion aus dem Reaktionsraum in Büretten zu kondensieren und von dort aus mit Argon in die Reinigungsapparatur zurückzuführen. Im Reaktor verblieb dann das trockene Polymerisat. Die Vor- und Nachteile des Recyclings von Butan und Pentan werden in Kapitel 12 eingehender diskutiert.

Beim Bau der gesamten Anlage wurde auf Förderpumpen verzichtet. Alle Flüssigkeitsbewegungen erfolgten daher durch das Anlegen von Argonüberdruck oder durch Verdampfung und Kondensation am Zielort. Die Rohrverbindungen der Anlagensegmente bestanden aus 3 und 6 mm V2A-Rohrleitungen, die durch 3 und 6 mm Ventile sowie 6 mm Hähne absperrbar waren.

Die Reaktionskontrolle erfolgte zum einen mit einem – wie oben beschrieben – durch den Reaktordeckel eingelassenen Temperaturfühler und zum anderen mit einem digitalen und einem analogen Manometer. Sowohl die Daten der Temperatur als auch die digital erfassten Drücke wurden über einen ADDA-Wandler an einen Messrechner zur Anzeige und Speicherung weitergeleitet. Sie standen damit einer späteren Auswertung zur Verfügung. Das analoge Manometer besaß gegenüber dem digitalen den Vorteil der

Netzunabhängigkeit, weshalb auch bei einem eventuellen Stromausfall Informationen über den Druck im Reaktionssystem zugänglich waren. Des Weiteren war die analoge Druckaufnahme mit zwei Sicherheitsfunktionen gekoppelt, von denen eine beim Überschreiten eines frei wählbaren Höchstdruckes (eingestellt auf 12 bar) die Heizung des Thermostaten vom Stromnetz trennte. Die andere Sicherheitsfunktion war eine Berstscheibe, die bei einem Druck von 15 bar brechen und damit das System entspannen sollte. Beide Höchstdruckbereiche waren bewusst relativ hoch – jedoch unterhalb des Reaktorprüfdruckes – gewählt und sollten lediglich im äußersten Notfall in den Reaktionsverlauf eingreifen.

Eine weitere Prozesskontrolle erfolgte mittels Ramanspektroskopie, deren Einsatz in Kapitel 6.7 beschrieben wird.

6.4 Probenentnahmesystem

Um die Zusammensetzung der Reaktionsmischung und die Eigenschaften des Produkts während der Polymerisation zeitabhängig verfolgen zu können, musste die Apparatur über ein Probenentnahmesystem verfügen. Bei der Auswahl eines solchen Systems waren

- der Reaktorinnendruck,
- der hohe Dampfdruck einiger Komponenten,
- die hohe Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen
- und das erforderliche Probenvolumen von bis zu 10 mL zu berücksichtigen.

Der Reaktor hatte keine Öffnung im Bodenbereich, über die eine Probe hätte genommen werden können. Daher bestand die Notwendigkeit, über eine in die Reaktionsmischung eintauchende Leitung eine Probe zu ziehen. Eine solche Leitung würde jedoch, bei fester Installation, im Laufe der Polymerisation durch abgeschiedene Polymerpartikel mitunter verstopfen. Die Reinigung nach der Probennahme würde ebenfalls ein Problem darstellen. Folglich musste die Entnahme über eine unmittelbar vorher in das System eingeführte Kanüle erfolgen, die nach dem Ziehen der Probe wieder entfernt wurde.

Dieses Entnahmekonzept konnte durch die Kombination von druckfesten, mit einem Hahn absperzbaren Glasspritzen und einer Argonschleuse mit 6 mm Hahn und Septum – wie in Abbildung 6.2 illustriert – umgesetzt werden. Die Spritzen der Firma Hamilton verfügten

unmittelbar hinter dem gasdichten Absperrhahn über ein Schraubgewinde, an das eine 40 cm lange Edelstahlnadel (20 gauge) ebenfalls gasdicht angeschlossen werden konnte. Die Nadel wurde durch das Septum bis in den Reaktor geführt, um nach dem Öffnen des Spritzenhahnes (Hahn 2) eine Probe aus dem System zu entnehmen.

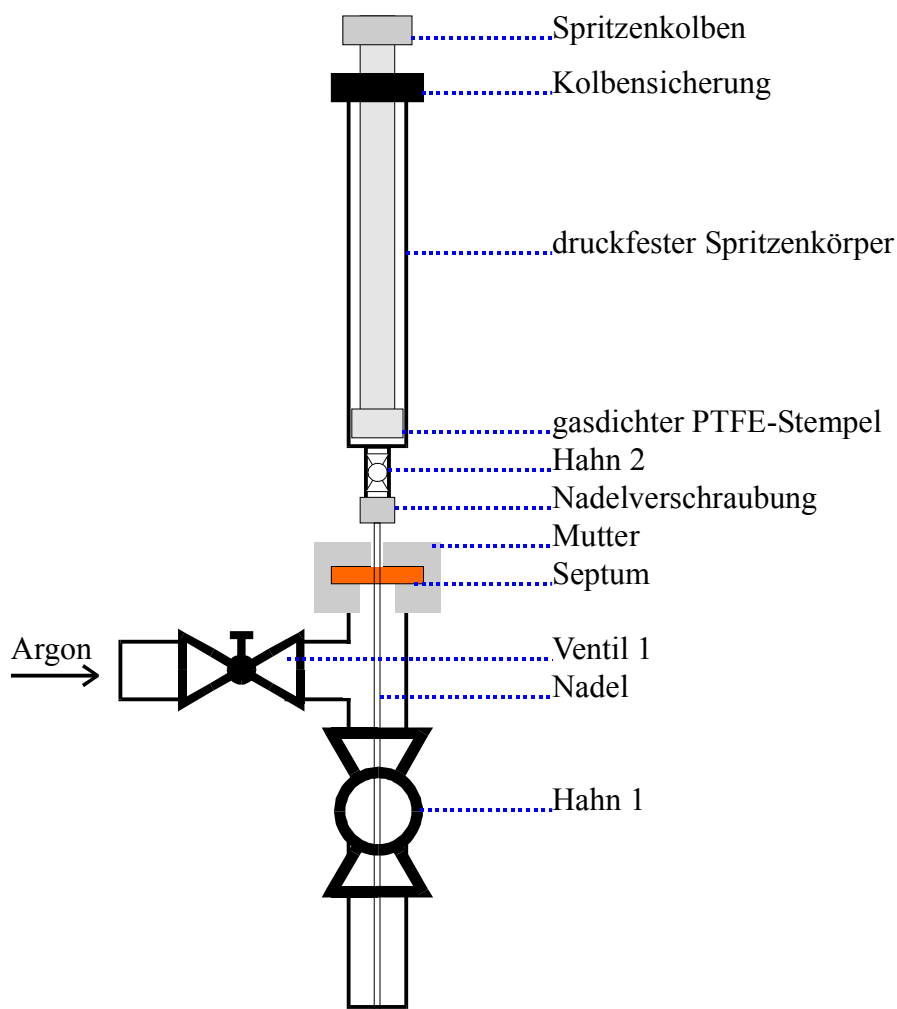


Abbildung 6.2: Probenentnahmesystem mit eingesetzter Hamilton-Spritze

Diese Vorgehensweise hätte noch nicht ausgereicht, um den Ausschluss von Luftsauerstoff aus dem Reaktionsraum zu gewährleisten. Daher wurde der Vorgang dahingehend modifiziert, dass zunächst bei geschlossenem Hahn 1 über das Ventil 1 Argon in den oberen Schleusenteil gepresst wurde. Das Argon spülte dann die durch das Septum gestoßene, von der Spritze demontierte Entnahmekanüle. Die Probenspritze konnte dann über die Kanüle mehrfach mit Argon gefüllt und durch Zurückschieben des am Spritzenkörper fest geschraubten Kolbens geleert werden. Nach vollständigem Gasaustausch wurde der Hahn 2 geschlossen und die Nadel an der Spritze gasdicht montiert. Die Argonzufuhr wurde durch Schließen des Ventils 1 unterbrochen. Nach dem

Öffnen des Hahnes 1 konnte die Nadel bis in den Reaktionsraum eingeführt werden. Dort angelangt, wurde der Hahn 2 geöffnet und der Systemdruck presste den Reaktorinhalt in den Spritzenkörper. Nachdem das gewünschte Volumen entnommen war, konnte der Hahn 2 wieder geschlossen und die Kanüle aus dem Reaktor gezogen werden. Durch Schließen von Hahn 1 wurde die Schleuse vom Reaktionsraum getrennt und die Probennahme beendet. Mittels Methanol, welches nach dem Entfernen der Nadel in die gekühlte und entspannte Spritze gegeben wurde, erfolgte der Abbruch der noch "lebenden" Dispersion, welche daraufhin weiteren Analysen zur Verfügung stand.

6.5 Butan/Pentan-Reinigungsapparatur

In Kapitel 5.3 wurden die Vorzüge von niedrig siedenden Alkanen wie Butan und Pentan gegenüber den höheren Homologen Hexan und Heptan beschrieben, die bei der Auslegung der Reinigungsapparatur ausgenutzt werden sollten. Butan kann leicht ein- und umkondensiert werden, indem das Behältnis, in welches das Butan überführt werden soll, auf Temperaturen unter den Siedepunkt von 0°C abgekühlt wird. Der Systemdruck muss dafür allerdings kleiner oder gleich dem Dampfdruck des Butans sein, den es in dem Behältnis aufbaut, aus welchem es abdampfen soll. Pentan kann analog gehandhabt werden, es empfiehlt sich jedoch, zur Erhöhung des Dampfdrucks das Vorratsgefäß auf die Siedetemperatur des Pentans zu erwärmen, um ein schnelleres Umkondensieren zu erreichen.

Destillationen befreien Butan und Pentan nicht hinreichend von Verunreinigungen wie Wasser und Sauerstoff. Für deren Entfernung sind gesonderte Maßnahmen erforderlich, die in das Anlagenkonzept implementiert wurden.

Abbildung 6.3 zeigt das Reinigungssystem, wie es sowohl für Butan als auch für Pentan zur Anwendung kam. Die Lieferform von Butan unterschied sich jedoch aufgrund der physikalischen Eigenschaften von der des Pentans. Butan wurde mit einer Reinheit von 99,0% von Messer Griesheim in einer Druckgasflasche (DGF1) bezogen, von der aus es direkt in die Trocknungsbürette B2 einkondensiert wurde. Pentan wurde als technische Ware mit einer Reinheit von 95% erworben und musste zunächst von gelöstem Sauerstoff befreit werden. Zu diesem Zweck wurde es in eine 3 Liter Bürette B1 überführt und von unten mit einem Argonstrom 30 Minuten lang durchperlt, wobei der Sauerstoff ausgetrieben wurde. Daraufhin wurde das Pentan in die Trocknungsbürette B2 gepresst.

Um das jeweilige Alkan von Feuchtigkeit sowie Resten von Sauerstoff oder Kohlendioxid zu befreien, wurde in die mit Butan oder Pentan gefüllte Trocknungsbürette B2 eine 2,5 molare Lösung von n-Butyllithium in Hexan aus einer Vorratsbürette B3 gegeben. Als Trocknungsindikator waren der Butyllithiumlösung einige Tropfen 1,1-Diphenylethen zugesetzt worden, so dass die erfolgreiche Trocknung an der bleibenden roten Färbung erkannt werden konnte. Vor der weiteren Verwendung rührte die übertitrierte Lösung für mindestens 48 Stunden, um sicherzustellen, dass sämtliche, mit Butyllithium reagierende, Verunreinigungen chemisch umgesetzt waren.

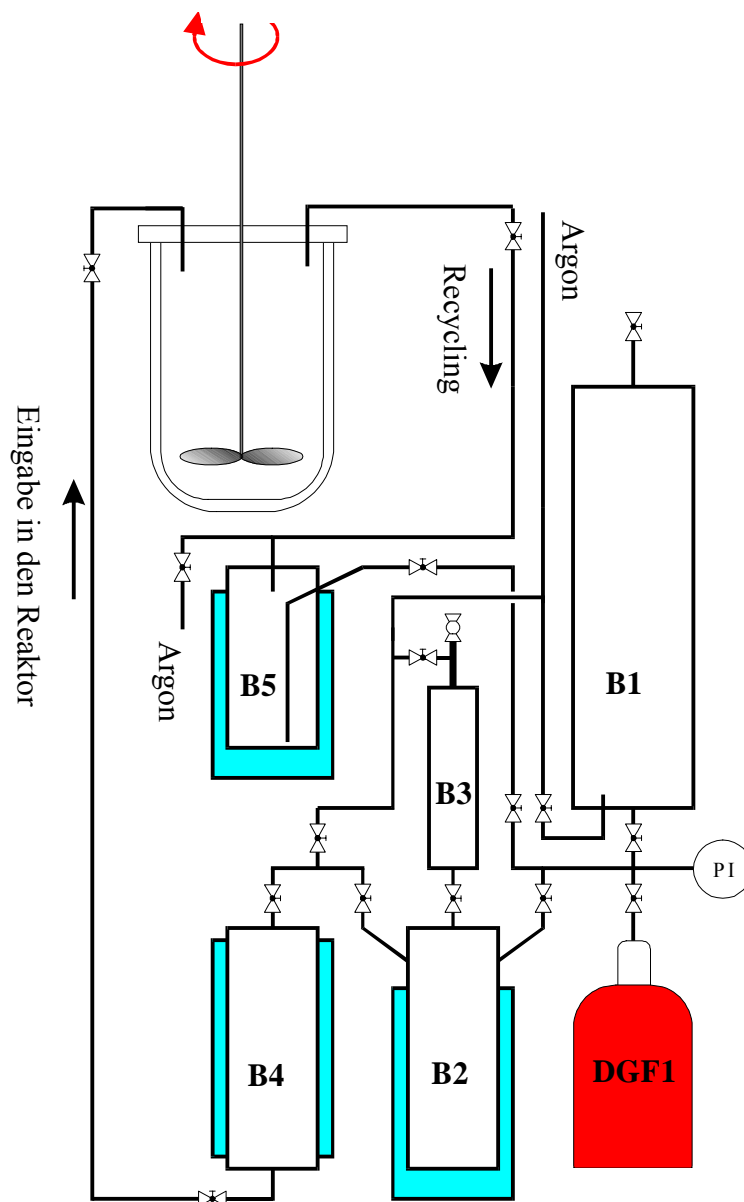


Abbildung 6.3: Trocknungsapparatur für Butan und Pentan inklusive Recyclingeinheit. Kryostierbare Bereiche sind hellblau dargestellt.

Im Anschluss an die Trocknung erfolgte die Überkondensation von Butan bzw. Pentan in die eigentliche Vorratsbürette B4, von der aus das jeweilige Alkan in den Reaktor gepresst werden konnte. Die Kondensation von der Bürette B2 in die Bürette B4 hatte den Vorteil, dass überschüssiges Butyllithium in der Trocknungsbürette B2 zurück blieb; der Eintrag von Hexan war gering, da für die Trocknung von 1 Liter Flüssigkeit bzw. Gas höchstens 5 mL Butyllithiumlösung benötigt wurden. Dies entspricht einer Verunreinigung durch ein anderes Alkan von höchstens 0,5%. Die geringe Menge, die durch die angeschlossene Kondensation zusätzlich abgereichert wurde, hatte – gemessen am derzeitigen Erkenntnisstand – keinen signifikanten Einfluss auf den Polymerisationsprozess.

Bei der Auslegung der Anlage wurde die Möglichkeit zur Kreislaufführung des Butans bzw. Pentans geschaffen. Das Alkan konnte nach Beendigung der Polymerisation aus dem Reaktor in eine Recyclingbürette B5 kondensiert und von dort aus in die Trocknungsbürette B2 überführt werden. Durch diesen Lösungsmittelkreislauf sollte es möglich sein, den größten Teil des jeweiligen Alkans zurück zu gewinnen. Die mit dem Recycling gemachten Erfahrungen werden in Kapitel 12 diskutiert.

6.6 Butadienreinigung

Neben der Homopolymerisation von Styrol sollte auch die Copolymerisation mit Butadien bei der anionischen Dispersionspolymerisation untersucht werden. Das monomere Butadien wurde mit einer Reinheit von 99,0% von Messer-Griesheim bezogen und musste vor dem Einsatz von Feuchtigkeit und Stabilisator befreit werden. Für diese Reinigung stand speziell für Trocknungszwecke geeignetes Aluminiumoxid (ALOX) zur Verfügung. Von der Flaschenentnahme bis zum Reaktor bildete die gesamte, in Abbildung 6.4 dargestellte Reinigungsapparatur ein geschlossenes, druck- und vakuumdichtes System.

Die gesamte Anlage musste vor der Benutzung mehrfach evakuiert und mit Argon begast werden. Das ALOX wurde vor der ersten Anwendung für 24 Stunden bei 240°C im Vakuum aktiviert. Der erste Schritt des Reinigungsvorganges bestand darin, dass Butadien in die Vorratsbürette B6 – mit Hilfe von flüssigem Stickstoff – direkt aus der Gasflasche DGF2 einkondensiert wurde. Nach dem Auftauen der Bürette B6 wurde das Butadien in die evakuierte, auf –30°C temperierte ALOX-Bürette B7 oder B8 kondensiert. Es standen

zwei verschieden große Büretten zur Verfügung. Für benötigte Volumina von bis zu 35 mL Flüssiggas wurde eine 100 mL (B8), für Volumina zwischen 35 und 120 mL eine 400 mL fassende Druckgasbürette (B7) eingesetzt. Nach einer Trocknungszeit von zwei Stunden wurde das gereinigte Monomer mit Argonüberdruck in die Vorratsbürette B9 überführt und von dort aus in den Reaktor gepresst.

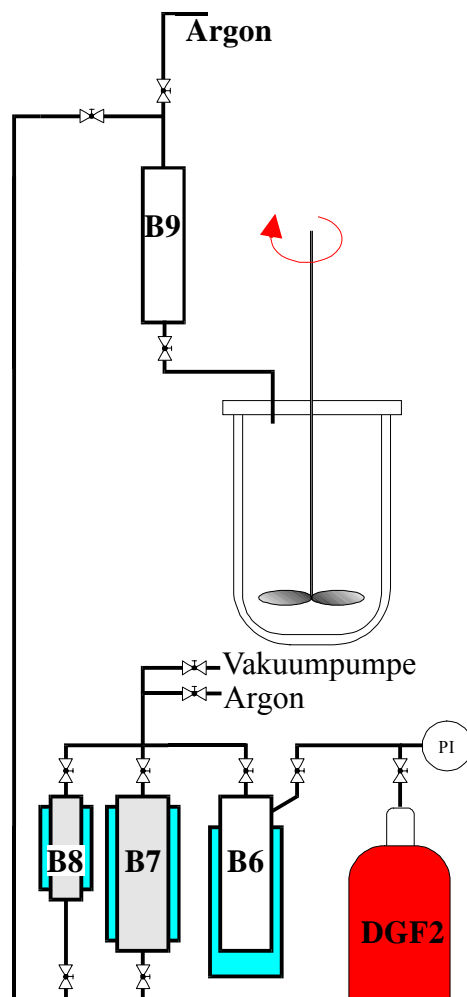


Abbildung 6.4: Trocknungsapparatur für Butadien. Kryostatierbare Bereiche sind blau dargestellt.

Überschüssiges, in den Büretten B7, B8 oder B9 befindliches Butadien wurde nach Ablassen des Argonüberdrucks in die erneut mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorratsbürette B6 kondensiert. Durch dieses Vorgehen konnte der größte Teil des nicht für die Reaktion benötigten Butadiens zurückgewonnen werden. Daraufhin wurden die Büretten B7 und B8 sowie B9 mehrfach für einige Stunden im Vakuum entgast und mit Argon gespült. Auf diese Weise konnte das ALOX fünf Mal ohne signifikanten

Qualitätsverlust regeneriert werden, bevor ein Austausch gegen frisch aktiviertes Trockenmittel notwendig wurde. Die Anlage war nach der Reinigungsprozedur direkt betriebsbereit, ohne dass – vom ALOX-Wechsel nach fünf Zyklen abgesehen – eine Öffnung des Systems erfolgen musste.

6.7 Prozesskontrolle mittels Ramanspektroskopie

Die Prozesskontrolle besitzt in der technischen Chemie einen hohen Stellenwert. In technischen Produktionen ist ein Betrieb ohne ständige Ermittlung der aktuellen Prozessparameter undenkbar. Für die Anlagensicherheit sowie die Kontrolle der ablaufenden Reaktionen müssen ständig Messdaten erfasst, angezeigt und für eine spätere Rekonstruktion des abgelaufenen Prozesses gespeichert werden. Neben der reinen Kontrollfunktion können Prozessparameter auch für die Anlagensteuerung eingesetzt werden.

Bei der Wahl eines Glasreaktors wurde die Möglichkeit geschaffen, den Reaktionsverlauf visuell zu überwachen. Informationen über Druck, Temperatur und Rührgeschwindigkeit wurden digital erfasst und an einen Messrechner übermittelt. Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung konnte über die Entnahme von Proben nur zeitlich versetzt bestimmt werden. Diese Art der Datenermittlung eignet sich lediglich, um einen Prozessverlauf abschließend nachvollziehen zu können, jedoch nicht, um aufgrund der erhaltenen Information regelnd in den Ablauf einzugreifen. Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine Analytik gefunden werden, die es erlaubt, online Daten zu erfassen und nach deren Auswertung auf die Konzentrationsverhältnisse im Reaktionssystem schließen zu können. Dabei musste berücksichtigt werden, dass jeder Eingriff in das Reaktionssystem – vor allem zu Beginn der Reaktion – die sich bildende Dispersion negativ beeinflusst, beziehungsweise für die Analytik notwendige Einbauten (Sonde) durch sich abscheidende Partikel in ihrer Funktion beeinträchtigt oder unbrauchbar werden. Die gleichen Argumente ließen ein Pumpsystem indiskutabel erscheinen, mit dem ein Teil der Reaktionsmischung in eine externe Analytik befördert und dort ausgewertet werden könnte. Rohrleitungen, Pumpe und Messzelle könnten durch abgeschiedenes Polymer leicht verstopfen.

Als optimal wurde in diesem Zusammenhang eine Messmethode erachtet, bei der eine Sonde nicht in das Reaktionssystem eingebracht, sondern an die transparente Reaktorwand

montiert werden kann. Ein Messstrahl würde so direkt (durch die transparente Reaktorwand) in das System eingestrahlt und die Rückstreuung auf Informationen über die Reaktionsmischung (wie Konzentration) hin untersucht. Dieses Messprinzip findet sich bei der Ramanspektroskopie wieder, die im Folgenden näher beschrieben wird.

6.7.1 Vergleich von MIR-, NIR- und Ramanspektroskopie ^[53-54]

Vergleicht man mittleres-Infrarot (MIR), nahes-Infrarot (NIR) und Ramanspektroskopie bezüglich ihrer Anwendbarkeit bei der Prozesskontrolle miteinander, so können bei den jeweiligen Verfahren einige Vor- und Nachteile ausgemacht werden. Die wesentlichen Unterschiede ergeben sich in Bezug auf folgenden Punkte:

- verwendete Lichtquelle
- Antwortsignal
- Probenvorbereitung
- Probenvolumen bzw. Schichtdicke
- Einsatz von Lichtleitfasern

Für die Ramanspektroskopie werden Laser als Lichtquelle eingesetzt. Dies ist einerseits auf die Notwendigkeit monochromatischer Strahlung andererseits auf die Erfordernis einer starken Strahlungsintensität zurückzuführen. Informationen über Art und Konzentration von Verbindungen in einer untersuchten Mischung werden aus den Frequenzverschiebungen der (inelastisch) rückgestreuten Strahlung (Antwortsignal) erhalten. Im Gegensatz dazu wird bei MIR- und NIR-Spektroskopie eine polychromatische Strahlung eingesetzt. Informationen werden beim Vergleich von eingestrahelter und ausgetretener Strahlung erhalten.

Große Unterschiede zwischen den drei Verfahren finden sich bei der Probenvorbereitung. Während bei NIR- und Ramanspektroskopie auf eine Präparation weitgehend verzichtet werden kann, muss im Falle von MIR wegen der deutlich intensiveren Absorptionen die Probenschichtdicke zunächst so gewählt werden, dass keine Überabsorptionen im betrachteten Spektralbereich auftreten. Dünne Schichten führen bei Dispersionen in Durchflusssystemen jedoch schnell zu Verstopfungen der Probenküvette. Dies macht den Einsatz von MIR-Spektroskopie in der *in-line*-Prozesskontrolle sehr schwierig bis unmöglich. Die Methode der abgeschwächten Totalreflektion (ATR) bietet die

Möglichkeit, ohne vorherige Probenaufarbeitung zu messen, ist jedoch nicht für jedes System geeignet. Vor allem Dispersionen und Emulsionen, die auf den notwendigen speziellen ATR-Sonden einen Niederschlag bilden können, sind unzugängliche Systeme. Die maximale Schichtdicke bei der MIR-Spektroskopie kann – wie oben schon erwähnt – nur wenige Millimeter oder sogar nur einige Mikrometer in besonders ungünstigen Fällen betragen, während im Falle der NIR-Spektroskopie (je nach Material) einige mm dicke Schichten untersucht werden können. Bei der Ramanspektroskopie wird die Information aus einem lediglich wenige μL großen Volumenelement geliefert, weshalb auch sehr kleine Probenvolumina untersucht werden können.

Für die Prozesskontrolle ist es von großem Vorteil, wenn der Ort der Messsonde von dem des eigentlichen Spektrometers getrennt ist, um maximale Flexibilität der Messanordnung zu erlangen. Darüber hinaus sind die Einflussnahmen von Staub, Temperaturschwankungen sowie Erschütterungen, welche häufig als Begleiterscheinungen in Produktionshallen zu finden sind, an dieser Stelle als große Störfaktoren für die Spektrenaufnahme nicht als geringfügig einzuschätzen. Die räumliche Trennung kann durch Lichtleiter ermöglicht werden, die das Eingangssignal vom Spektrometer (über die Sonde) zur Probe und von dort das Antwortsignal (über die Sonde) zurück zum Spektrometer leiten. Für die Lichtleitkabel ist eine notwendige Voraussetzung, dass diese nicht bei den Wellenlängen absorbieren dürfen, die durch das Kabel geleitet werden sollen – es sei denn, dass diese Wellenlängen einem uninteressanten Spektrenausschnitt entsprechen. Für elektromagnetische Strahlung aus dem NIR- und VIS-Bereich kommen viele Medien in Betracht, die für diese Strahlung transparent sind. Gängig sind zum Beispiel Quarz und Poly(methylmethacrylat) (PMMA). Lichtleitkabel, die für MIR-Strahlung geeignet sind, enthalten AgCl bzw. ZrF_4 als durchlässiges Medium. Diese Lichtleiter dürfen allerdings nur wenige Meter lang sein (aufgrund von Leitungsverlusten) und bieten keine so hohe mechanische Flexibilität wie Lichtleiter aus Quarz oder PMMA. Ferner führen schon geringste Beschädigungen – wegen der Lichtreaktion von AgCl bzw. des hygroskopischen Verhaltens von ZrF_4 – zum völligen Verlust der Lichtleitfähigkeit.

Es bleibt festzuhalten, dass die MIR-Spektroskopie für online-Prozesskontrolle beim derzeitigen Stand der Technik für das zu untersuchende System nahezu ungeeignet ist, da Proben aufwendig präpariert werden müssen, nur sehr dünne Schichten untersucht werden können (im Falle von Dispersionen ungünstig) und (abgesehen von der ATR-Technik)

keine Möglichkeit besteht, mittels Lichtleitern Messort und Spektrometer viele Meter voneinander zu trennen. NIR- und Ramanspektroskopie erlauben Messungen auch ohne Probenvorbereitung, weshalb mit diesen Verfahren während eines laufenden Prozesses die Reaktionsmischung analysiert werden kann. Des Weiteren stehen Lichtleitkabel zur Verfügung, die eine Ausgliederung der Spektrometer aus dem Reaktorbereich (bzw. vom Messort) um ca. 100 m zulassen. Folglich musste zwischen NIR- und Ramanpektroskopie eine Entscheidung fallen. Bei der zu kontrollierenden anionischen Dispersionspolymerisation sollte der Verbrauch eines Monomers mit einer Doppelbindung erfasst werden. Da homonukleare Doppelbindungen (wie hier die $C=C$) ramanaktiv sind und daher eindeutige Signale im Spektrum ergeben, wurde der Ramanspektroskopie der Vorzug gegeben. Im NIR-Spektrum finden sich vielfach überlagerte Banden, die auf Obertöne bzw. Kombinationsschwingungen zurückzuführen sind. Hier könnte also nicht unmittelbar die Intensität eines Doppelbindungssignals zeitlich verfolgt werden, wie dies bei der Ramanspektroskopie der Fall ist. Die NIR-Messungen hätten eine Referenzmethode, wie zum Beispiel GC-Messungen zur Bestimmung der Reaktionskomponenten, die parallel hätten durchgeführt werden müssen, erfordert.

6.7.2 Messprinzip

Grundlage der Ramanspektroskopie ist der Raman-Effekt, der als Konsequenz der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit (schwingenden) mehratomigen Molekülen verstanden werden kann. Voraussetzung für diese Wechselwirkung ist die Änderung der Polarisierbarkeit während der Molekülschwingung, während bei der MIR-Spektroskopie eine Änderung des Dipolmoments während der Schwingung erfolgen muss. Somit sind vor allem homonukleare Molekülschwingungen ($C-C$, $C=C$, $S-S$ usw.) ramanaktiv und heteronukleare ($C=O$, $C=S$, $Si-O$ usw.) MIR-aktiv.

Beim Raman-Effekt werden durch Anregung mit einer monochromatischen und sehr intensiven Lichtquelle (Laser) Moleküle aus dem Schwingungsgrundzustand in energetisch höhere Schwingungszustände gehoben. Im Anschluss daran relaxiert das System, indem das Molekül unter Aussendung der zuvor aufgenommenen Strahlung in den Grundzustand zurückfällt (elastische Streuung). Diese Strahlung wird bei der Ramanspektroskopie als Rayleigh-Strahlung bezeichnet und trägt keinerlei Information über die Molekülstruktur, da die Wellenlänge der Rayleigh-Strahlung der Erregerstrahlung entspricht. Fällt das

Molekül jedoch nicht in den Schwingungsgrundzustand, sondern in das erste angeregte Schwingungsniveau, so wird eine Strahlung emittiert, deren Energie um die Differenz zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Niveau vermindert ist (inelastische Streuung). Diese Strahlung wird als Stokes-Linie bezeichnet. Die Strahlung, die aus dem umgekehrten Vorgang, der Anregung aus dem ersten angeregten Niveau und dem Relaxieren in den Grundzustand, resultiert, bezeichnet man als Anti-Stokes-Linie. Diese Strahlung ist um die Differenz zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Schwingungsniveau energiereicher. Bei den untersuchten Temperaturen befinden sich die meisten Moleküle im Schwingungsgrundzustand, folglich sind die Stokes-Linien wesentlich intensiver als die Anti-Stokes-Linien. Da die Frequenzverschiebungen sowohl von der Bindungsstärke als auch von den Massen der schwingenden Atome abhängig sind, kann aus ihnen – analog zur MIR-Spektroskopie – auf die Molekülstruktur unbekannter Verbindungen geschlossen werden. Für die Prozesskontrolle ist jedoch die Abhängigkeit der Intensität einer Bande von der Konzentration wesentlich. Während für die MIR-Spektroskopie das Lambert-Beersche Gesetz gilt, ist bei der Ramanspektroskopie die Intensität einer Bande der Konzentration annähernd proportional.

$$I_{\text{Raman}} \sim c$$

Bei der Auswahl einer geeigneten Erregerlinie müssen einige Punkte beachtet werden. Zum einen ist die Verwendung hochfrequenten Laserlichts sinnvoll, da zwischen der Intensität des Ramaneffekts und der Erregerfrequenz folgender Zusammenhang besteht:

$$I_{\text{Raman}} \approx \nu^4$$

Das heißt, dass eine Frequenzerhöhung mit der vierten Potenz in die Ramanintensität eingeht.

Zum anderen steigt mit der Erregerfrequenz auch die mögliche Fluoreszenzanregung des Systems, da die Erregerfrequenz sich eventuellen elektronischen Niveaus immer mehr nähert, was dann breite Banden zur Folge hat, welche unter Umständen interessante Bereiche des Spektrums überdecken. Vor allem bei dem zu untersuchenden Reaktionssystem ist aufgrund der enthaltenen Aromaten und sonstigen Doppelbindungen mit starker Fluoreszenz zu rechnen. Da eine Überlagerung der wichtigen Banden

ungünstiger ist als eine schwächere Ramanintensität, wurde für die Ramanmessungen eine NIR-Bande (Nd:YAG-Laser) bei 1064 nm verwendet.

6.7.3 Messaufbau

Mit Rücksicht auf die bereits erwähnte hohe mechanische Empfindlichkeit der bei der anionischen Dispersionspolymerisation anfallenden Polymerpartikel sollte für den Einsatz der Ramanspektroskopie auf die Verwendung einer in das Reaktionsmedium tauchenden Sonde bzw. eines Bypasses mit Messeinrichtung verzichtet werden. Stattdessen sollte eine geeignete Sonde direkt an der Wandung des Glasreaktors angebracht werden. Zu diesem Zweck musste der Kühlmantel des Reaktors aufgebohrt und der Raum zwischen Reaktor und Mantel mit Silikon abgedichtet werden, damit das Kühlwasser nicht ausfließt. Die Sonde konnte durch die bauliche Veränderung direkt an der Reaktorwand aufliegen und dann über Lichtleitkabel mit dem Spektrometer verbunden werden. Diese Planung wurde in der in Abbildung 6.5 skizzierten Messanordnung realisiert.

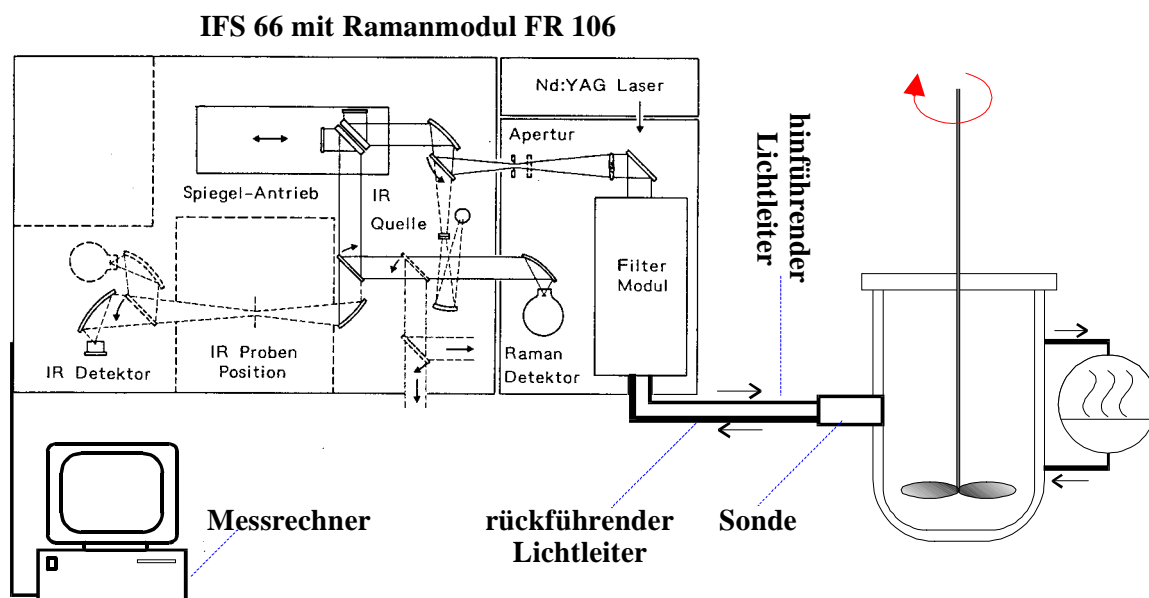


Abbildung 6.5: Skizzierung der Messanordnung

Ein im Spektrometer IFS 66 mit Ramanmodul FR 106 der Firma Bruker integrierter Nd:YAG Laser (0,5 bzw. 1,5 W) wurde als Lichtquelle genutzt. Die 1064 nm Linie (NIR)

des Lasers wurde über Lichtleitereinkopplung durch ein 5 m langes Lichtleiterkabel zur Messsonde der Firma Bruker geleitet. Die Messsonde war so konzipiert und ausgerichtet, dass der Laser durch das Glas unmittelbar (wenige zehntel Millimeter) hinter die Innenwand des Reaktors fokussiert wurde. Das rückgestreute Ramanlicht wurde durch ein Linsensystem gesammelt, in ein zweites Lichtleitkabel eingespeist und durch dieses zum Spektrometer geleitet. Im Spektrometer erfolgte die Auswertung des Ramanlichts – nach Ausblenden der Rayleigh-Linie mittels eines Filters – durch die Erzeugung eines Interferogramms. Dies wurde in einem über eine Schnittstelle angeschlossenen Messrechner mittels Fourier-Transformation in das Ramanspektrum umgerechnet. Der Messrechner war gleichzeitig für die Steuerung des Ramanspektrometers zuständig. Als Steuersoftware diente Opus 3.0 unter dem Betriebssystem OS/2.

6.7.4 Auswerteprinzip

Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses mussten mehrere Spektren aufgenommen und gemittelt werden. Das Mitteln erfolgte über eine Messzeit von ein bis fünf Minuten. Die für eine Auswertung interessanten Banden sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt.

Tabelle 6.1: Wellenzahlen und Zuordnung zu einzelnen Schwingungen

verwendete Schwingung	Bandenzuordnung
C-C-Doppelbindung des Styrols	1631 cm ⁻¹
aromatische C-H-Deformationsschwingung des Styrols	1001 cm ⁻¹
C-C-Doppelbindungsbande des Butadiens	1639 cm ⁻¹

Beobachtet wurde der zeitliche Intensitätsverlauf der jeweiligen Banden. Es konnte mitunter eine Zunahme der Intensität (z.B. Produktbildung), die Abnahme der Intensität (z.B. Eduktverbrauch, Einfluss der Heterogenität) stattfinden. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Bindungsstärke konnte gleichzeitig eine Bandenverschiebung zu kleineren Wellenzahlen bei Temperaturerhöhung auftreten.

6.7.5 Problematik des "fouling"

Unter "fouling" versteht man das Abscheiden festen Materials aus Lösungen oder Dispersionen auf sämtliche Wandungen und Einbauten des Reaktors. Dieser Niederschlag kann in Rohrleitungen zu Verstopfungen und auf der Reaktorwand zur Bildung eines Films führen. Letzterer behindert den Einsatz der Ramanspektroskopie bei der Prozesskontrolle mitunter erheblich. Daher war es erforderlich, das "fouling" durch geeignete Maßnahmen so weit wie möglich zu reduzieren.

Zu diesem Zweck sollte die innere Oberfläche des Reaktors chemisch so modifiziert werden, dass die Wechselwirkung zwischen der Dispersion und der Wandung so stark reduziert war, bis keine Abscheidung von Polymerpartikeln mehr erfolgte.

Der Umstand, dass Borosilicatglas auf der Oberfläche Hydroxylgruppen besitzt, konnte für eine chemische Modifizierung ausgenutzt werden. In ersten Versuchen wurde der Reaktor nach gründlicher Reinigung mit einer 2%igen Lösung von Dichlordimethylsilan in Cyclohexan behandelt. In der Einwirkzeit von 30 Minuten konnte das Dichlordimethylsilan mit den Oberflächenhydroxylgruppen unter Abspaltung von Salzsäuregas (HCl) reagieren. Dabei wurden die stark polaren Hydroxylgruppen gegen apolare Dimethylsilylgruppen ausgetauscht, wie in Abbildung 6.6 dargestellt.

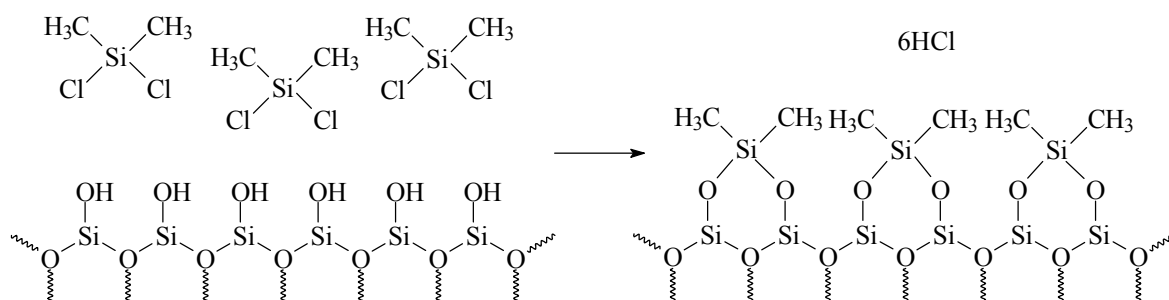


Abbildung 6.6: Schematische Darstellung der Reaktion von Dichlordimethylsilan mit einer Glasoberfläche (als 2-dimensionales Quarz)

Die so behandelten Oberflächen waren zwar stark wasserabweisend, konnten allerdings das "*fouling*" nicht reduzieren. Aufgrund dessen mussten Reagenzien gefunden werden, welche die Oberflächenspannung der Reaktorwand noch stärker herauf- und dadurch die Wechselwirkung zwischen Wandung und Dispersion herab setzten. Polytetrafluorethen (PTFE, Teflon) besitzt eine sehr hohe Oberflächenspannung und zeichnet sich durch äußerst geringe Wechselwirkungen mit anderen Substanzen aus. Daher wird Teflon

vielfach als Antihafbeschichtung verwendet. Ein analoger Effekt sollte zu beobachten sein, wenn perfluorierte Substanzen fest an eine Oberfläche gebunden werden. Zu diesem Zweck wurde ein Silylierungsmittel gewählt, das neben drei Ethoxygruppen eine fluoridierte Alkylkette trug. Bei der Behandlung der Glaswand mit einer 2%igen Lösung des Silylierungsmittels in Ethanol wurde unter Abspaltung von Ethanol die teflonähnliche fluoridierte Alkylkette chemisch an die Reaktoroberfläche gebunden, wie in Abbildung 6.7 dargestellt.

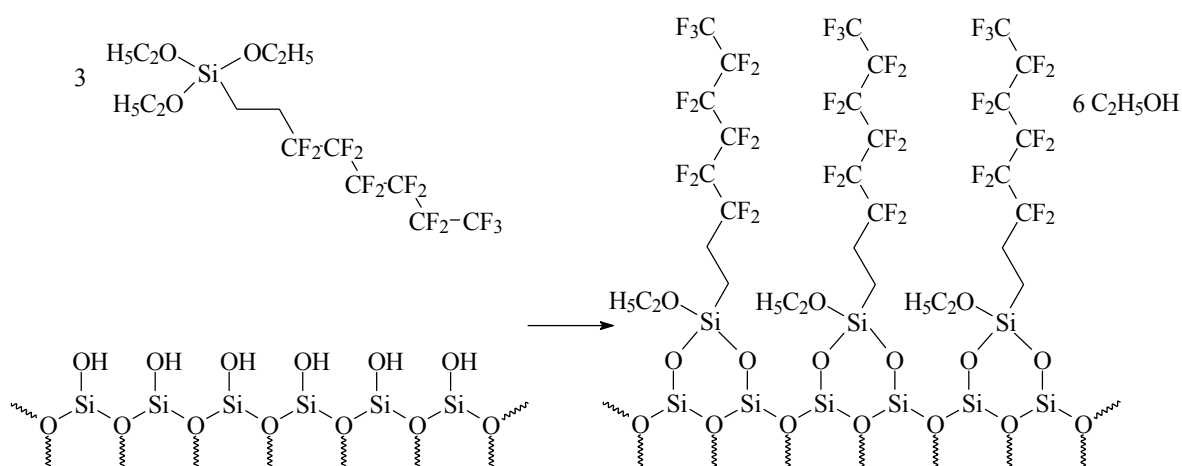


Abbildung 6.7: Schematische Darstellung der Reaktion von Dynasilan mit einer Glasoberfläche (als 2-dimensionales Quarz)

Auf diese Weise gelang es, die Glasoberfläche chemisch so zu modifizieren, dass das "fouling" nahezu vollständig ausblieb. Es wurde allerdings festgestellt, dass die Behandlung der Glasoberfläche nach spätestens jedem zweiten Polymerisationsversuch wiederholt werden musste, um eine ausreichende Wirksamkeit sicherzustellen.

Bei dem Silylierungsmittel handelte es sich um Triethoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)silan, das unter dem Namen Dynasilan F 8261 von der Firma Sivento unentgeltlich zur Verfügung gestellt wurde. Einer Empfehlung der Herstellerfirma zu Folge kann die Wirksamkeit des Silylierungsmittels dadurch erheblich verbessert werden, dass zuvor alle Ethoxygruppen des Silans gegen Hydroxylgruppen durch Rühren einer schwach sauren alkoholischen Lösung mit 5% Wasser ausgetauscht werden. Das so modifizierte Silan bildet dann dreidimensionale Netzwerke, die chemisch mit der Glaswand verknüpft sind. Auf diese Weise aufgebrachte Teflonschichten sind gegenüber mechanischer Beanspruchung stabiler.

6.8 Reaktorvorbereitung

Im Folgenden wird beschrieben, wie der Reaktor für die Versuche vorbereitet wurde. Da das Vorgehen immer nach dem gleichen Muster ablief, wird auf eine spätere Wiederholung verzichtet.

Der demontierte Glasreaktor wurde gründlich mit Toluol ausgewaschen und daraufhin mit Zellstoff ausgerieben. Der gereinigte und fettfreie Reaktor wurde entsprechend der in Kapitel 6.7.5 beschriebenen Vorgehensweise hydrophobiert. Nach dem Ausschütten überschüssiger Dynasilan-Lösung und Trocknung an der Luft wurde der Reaktor in die Anlage eingesetzt und im Vakuum über den Thermostaten auf 95°C erhitzt. Die Trocknung erfolgte über einen Zeitraum von 5 Stunden, wobei alle 20 bis 30 Minuten 6 bar Argon in den Reaktor gepresst, nach 5 Minuten abgelassen und erneut Vakuum gezogen wurde.

Alle Reaktorteile, die mit den Edukten, der Reaktionsmischung oder der Reaktoratmosphäre in Kontakt kommen konnten, wurden mit einem Heißluftgebläse im Vakuum ausgeheizt und ebenfalls mehrfach mit Argon begast.

Während Butan bzw. Pentan sowie Butadien direkt über Rohrleitungen aus dem Trocknungssystem in den Reaktor befördert werden konnten, mussten Styrol, Dispergator und sec-Butyllithium von außen in das System eingegeben werden.

Das Styrol (als Fassware erworben) wurde zur Trocknung mindestens 72 Stunden mit Lithiumaluminiumhydrid intensiv gerührt, daraufhin fünf Mal im Vakuum entgast und wieder mit Argon gesättigt, bis es schließlich im Vakuum in eine mit Trockeneis gekühlte Vorlage destilliert wurde. Aufgrund der begrenzten Haltbarkeit hochreinen Styrols wurde das Destillat direkt verbraucht oder maximal eine Woche bei -30°C im Eisfach unter Lichtausschluss aufbewahrt.

Wenn nicht anders beschrieben, wurde der Dispergator in Styrol gelöst und die Lösung im Schutzgasgegenstrom durch eine Schleuse in die Vorratsbürette befördert. Der Dispergator wurde zuvor für 24 Stunden im Vakuum entgast und getrocknet.

Butyllithium wurde als Lösung in Cyclohexan erworben und nach der Verdünnung mit Pentan auf 0,365 bzw. 0,483 mol/L direkt eingesetzt. Dafür wurde das für die Reaktion

notwendige Volumen in die in Kapitel 6.4 beschriebene Hamilton-Spritze aufgezogen und über das Probenentnahmesystem in den Reaktor eingespritzt.

7 Versuchsplanung

7.1 Vorbetrachtung

In diesem Kapitel werden qualitative Überlegungen zur Planung der Versuche vorgestellt. Dabei wird diskutiert, welche Faktoren für eine erfolgreiche Versuchsdurchführung zu beachten sind.

7.2 Homopolymerisation von Styrol

In Kapitel 5.4 wurde mit Hilfe der Phasendiagramme von Pentan//Butan/Styrol/-Poly(styrol) ermittelt, in welchem Mischungsverhältnis von Styrol und Alkan mit einer für die anionische Dispersionspolymerisation geeigneten Reaktionsmischung zu rechnen ist. Dabei wurde eine Mindeststyrolkonzentration gefordert, um die Löslichkeit des Dispergators sicherzustellen. Andererseits wurde eine Obergrenze für die Styrolkonzentration genannt, damit die Reaktionsmischung Nichtlöser für das bei der Polymerisation gebildete Poly(styrol) ist. Es mussten somit Versuche durchgeführt werden, mit denen geprüft werden konnte, ob innerhalb dieses Zusammensetzungsintervalls Styrolpolymerisationen in Butan bzw. Pentan unter Bildung einer einheitlichen Dispersion möglich sind.

Aus dem Zusammensetzungsbereich der Reaktionsmischung resultiert der maximale Feststoffgehalt, den die Reaktionsmischung bei vollständigem Umsatz im diskontinuierlichen Rührkessel (batch reactor) aufweist. Es ist von besonderem technischen und wirtschaftlichen Interesse, möglichst hohe Feststoffgehalte zu realisieren.

Während der Polymerisation verarmt die Reaktionsmischung an Styrol. Durch halbkontinuierlichen Betrieb (semibatch) ist es möglich, immer soviel Styrol dem System zuzugeben, dass der prozentuale Anteil die empfohlene Obergrenze nicht überschreitet. Es resultiert schließlich eine Reaktionsmischung mit einem hohen Feststoffgehalt.

Bei der Zugabe des Styrols treten an der Eingabestelle hohe Konzentrationen an Styrol auf, die zur Aggregation der Polymerpartikel führen können. Es kommen einige Maßnahmen in Betracht, um die Aggregation zu vermeiden oder zumindest stark zu reduzieren:

- sehr langsame Eingabe von Styrol
- hohe Rührgeschwindigkeit
- Eingabe des Styrols über eine Zerstäuberdüse
- Verdünnung des Styrols

Durch die langsame Eingabe des Styrols soll die mittlere Styrolkonzentration im Eingabebereich gesenkt werden, da die Zeitspanne für den Konzentrationsausgleich verlängert ist. Unterstützt wird der Konzentrationsausgleich auch durch eine hohe Rührgeschwindigkeit. Die Größe der Volumenelemente mit einer hohen Styrolkonzentration kann durch den Einsatz einer Zerstäuberdüse stark reduziert werden. Dabei werden sehr kleine Styroltropfen erzeugt, die aufgrund ihrer sehr großen Oberfläche schneller im Reaktionsmedium verteilt werden.

Der letzte Punkt (Verdünnung des Styrols) beschreibt eine Möglichkeit, hohe lokale Styrolkonzentrationen dadurch zu vermeiden, dass das Styrol nicht in Reinform, sondern als bereits mit Alkan verdünnte Lösung in die Reaktionsmischung eingegeben wird. In diesem Fall haben Zugabegeschwindigkeit, Rührerdrehzahl und Zerteilungsform keinen Einfluss auf die Dispersion, sofern die zuzugebene Mischung aus Alkan und Styrol Nichtlöser für Poly(styrol) ist. Diese Methode der halbkontinuierlichen Polymerisation von Styrol zur Erzielung hoher Feststoffgehalte ist das im Kleintechnikum am besten zu realisierende Verfahren und wird daher im Folgenden näher diskutiert.

Das zur Verdünnung des Styrols notwendige Alkan muss der Reaktionsmischung entstammen, da bei Verwendung weiteren Alkans keine Erhöhung des Feststoffgehalts erreicht werden kann. Die Entnahme des Alkans kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen:

- 1.) Verwendung von Siedekühlung. Die bei der Polymerisation freigesetzte Wärme wird durch verdampfendes Alkan abgeführt. Das Alkan wird kondensiert, mit Styrol angereichert und in den Reaktor zurückgeführt.
- 2.) Phasenseparation. Die Polymerisationsanlage wird so aufgebaut, dass eine Phasenseparation durchgeführt werden kann. Die leichtere Alkanphase wird mit Styrol angereichert und die Feststoffphase daraufhin erneut dispergiert.

Im Falle der unter Punkt 1 beschriebenen Siedekühlung ist ein hoher Aufwand bezüglich der Mess- und Regeltechnik erforderlich. Es muss die Menge an abgeführtem Alkan geregelt werden, da ein zu schnelles Abdampfen eine starke Anreicherung des Styrols in der Reaktionsmischung zur Folge hätte. Es ist außerdem von Bedeutung, fortlaufend die Konzentration an Styrol in der Reaktionsmischung zu bestimmen, um dann bei Kenntnis der Menge des abkondensierten Alkans dem Rücklauf die notwendige Masse an Styrol zuzusetzen (*closed loop control*).

Die unter Punkt 2 beschriebene Polymerisationsanlage kann im Optimalfall so betrieben werden, dass fortlaufend Alkan (in dem noch Styrol gelöst ist) vom Polymerisat durch Sedimentation oder Zentrifugation abgetrennt, mit Styrol bis zur maximalen Konzentration angereichert und der Reaktionsmischung erneut zugesetzt wird. Mess- und regeltechnisch muss in diesem Fall lediglich das Einstellen der maximalen Styrolkonzentration im Zulaufstrom sichergestellt werden, wenngleich der apparative Aufwand für den Aufbau der Polymerisationsanlage sehr hoch ist. Für Versuche in der Kleintechnikumsanlage kann die Vorgehensweise dahingehend modifiziert werden, dass die anfängliche Reaktionsmischung bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert und dann nach Ausschalten der Rührung durch Sedimentation eine Separation erreicht wird. Die leichtere, aufschwimmende Alkanphase kann schließlich mittels eines in die Reaktionsmischung tauchenden Steigrohres in eine Bürette abgehebert werden, in der dann die Zugabe der erforderlichen Styrolmenge erfolgt. Die Rührung wird daraufhin wieder in Betrieb genommen und die Mischung aus Styrol und Alkan – nach Dispergierung der abgesetzten Polymerpartikel – in den Reaktor gegeben. Nach vollständigem Umsatz wird dieser Vorgang so oft wiederholt, bis der gewünschte Feststoffgehalt erreicht ist. In Abbildung 7.1 ist der betreffende Anlagenausschnitt dargestellt. Dieses Verfahren ist nicht wirtschaftlich, eignet sich aber sehr gut zur Untersuchung der halbkontinuierlichen Styrolpolymerisation mit vertretbarem Aufwand.

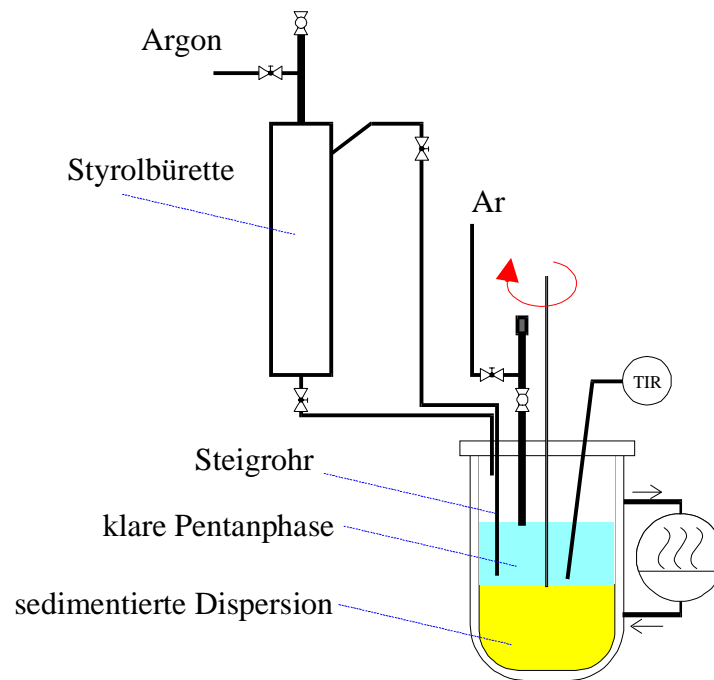


Abbildung 7.1: Anlagenausschnitt zur Veranschaulichung der Pentanabtrennung

Bei der halbkontinuierlichen Polymerisation von Styrol ändert sich die Größe der vom Dispergator zu besetzenden Oberfläche.^[19] Wenn die Menge an Dispergator nicht erhöht wird, folgt daraus, dass ab einer bestimmten Partikeloberfläche die eingesetzte Masse an Dispergator unter Umständen nicht mehr ausreicht, um eine Aggregation wirksam zu unterbinden. Die Stoffmenge an Dispergator sowie seine Verteilung auf das vorgelegte und nachdosierte Styrol kann – wie im Folgenden vorgestellt – variiert werden, um den Einfluss auf die sich bildenden Dispersionen zu untersuchen.

- 1.) Sowohl das vorgelegte als auch das halbkontinuierlich zugegebene Styrol enthalten die in Kapitel 5.2 ermittelte Dispergatormenge.
- 2.) Die Menge an Dispergator wird nur auf die zu Beginn vorgelegte Masse an Styrol bezogen und es erfolgt die Zugabe reinen Styrols in Alkan.
- 3.) Das vorgelegte Styrol enthält soviel Dispergator, dass am Ende der gesamten Reaktion das Verhältnis von Poly(styrol) zu Dispergator dem von Punkt 1 entspricht. Die zugegebene Mischung aus Styrol und Alkan enthält keinen zusätzlichen Dispergator.
- 4.) Die Masse an vorgelegtem Dispergator liegt zwischen den Extrema der Punkte 2 und 3. Es erfolgt wiederum die Zugabe reinen Styrols.

Alle vier vorgestellten Vorgehensweisen sollten experimentell auf ihren Einfluss auf die Stabilität der Dispersion sowie eine eventuelle technische Umsetzbarkeit hin untersucht werden.

Es lässt sich zusammenfassen, dass nach erfolgter Eignungsprüfung von Butan und Pentan innerhalb des in Kapitel 5.4.3 ermittelten Zusammensetzungsbereichs Versuche zur Erhöhung des Feststoffgehalts durchgeführt werden sollten. Dazu wurde eine halbkontinuierliche Fahrweise gewählt, die in der in Kapitel 6.3 entwickelten Kleintechnikumsanlage nach einer Modifikation eine stufenweise Erhöhung des Feststoffgehaltes in der Polymerdispersion erlaubt. Durch eine Reihe von Versuchen sollte dann eruiert werden, wie die Zugabe von Dispergator der halbkontinuierlichen Fahrweise angepasst werden muss und in welcher Menge dieser für zufriedenstellende Ergebnisse benötigt wird.

7.3 Copolymerisation von Styrol und Butadien

Neben der in Kapitel 7.2 diskutierten Homopolymerisation von Styrol war auch die Copolymerisation von Styrol und Butadien Gegenstand dieser Arbeit. In Kapitel 7.3.1 sollen die bestehenden verfahrenstechnischen Möglichkeiten für die Copolymerisation betrachtet werden, während in Kapitel 7.3.2 auf das Polymerisationsverhalten der Partikel bei der anionischen Copolymerisation von Styrol und Butadien eingegangen wird. Das Polymerisationsverhalten sollte dabei in Hinblick auf

- den Polymerisationsort des Butadiens
- eine Veränderung der Partikeleigenschaften während der Copolymerisation
- einen eventuellen Agglomerationspunkt
- die ramanspektroskopische Erfassung von Styrol und Butadien alleine bzw. in Mischung

untersucht werden.

7.3.1 Verfahrenstechnische Möglichkeiten

Die Verfahrenstechnik bietet eine Vielzahl an Möglichkeiten zur anionischen Polymerisation von Styrol und Butadien in unpolaren Medien. Als Reaktionsprodukt sind Di-, Tri- und andere Mehrblockcopolymere sowie statistische Copolymerisate zugänglich. Es ist zunächst unerheblich, ob die Polymerisation in Lösung oder Dispersion erfolgt.

Zur Erzeugung eines Diblockcopolymers des Typs Poly(styrol-*b*-butadien) bestehen zwei Möglichkeiten. Die erste wurde bereits in den Grundlagen (Kapitel 4.6) vorgestellt. Dabei wird eine Mischung der beiden Monomere anionisch polymerisiert, wobei die besondere Kinetik zu einem Diblockcopolymer führt. Bei der zweiten Möglichkeit wird zunächst das eine und daraufhin das andere Monomer polymerisiert (blockweiser Aufbau). Die anionische Dispersionspolymerisation schränkt die Freiheit dabei insofern ein, als dass nur das Verfahren zur Darstellung des erwähnten Diblockcopolymers in Frage kommt, bei dem zuerst Styrol und erst dann Butadien polymerisiert wird. Im umgekehrten Fall oder der Polymerisation der Mischung kommt es nicht zur sofortigen Ausfällung unter Bildung einer einheitlichen Dispersion. Dies ist auf die gute Löslichkeit der gebildeten Poly(butadien)ylanionen zurückzuführen. Erst bei Bildung des Poly(styrol)blocks erfolgt mitunter eine Ausfällung, die jedoch nicht zwingend zu kugelförmigen Partikeln führt.

Bei der Darstellung eines Triblockcopolymers des Typs Poly(styrol-*b*-butadien-*b*-styrol) können die Blöcke nacheinander (sukzessive) durch Polymerisation aufgebaut werden. Dafür muss nach vollständigem Umsatz des vorgelegten Styrols Butadien in den Reaktor gegeben werden. Ist auch dieses vollständig polymerisiert, wird das Styrol für den dritten Block eingebracht. Bei der Zugabe des Styrols ist jedoch auf eine ausreichende Verdünnung des Monomers mit Alkan zu achten, damit die Mischung Nichtlöser für das in der Reaktionsmischung vorhandene Diblockcopolymer ist.

Eine verfahrenstechnische Variante umgeht unter Ausnutzung der Reaktionskinetik die zweite Styrolzugabe. Wenn das Ziel die Erzeugung eines symmetrischen Triblockcopolymers ist, wird zunächst die Gesamtmasse an Styrol vorgelegt und bei einem Styrolumsatz von 50% die gewünschte Menge an Butadien eingegeben. Die Polymerisation von Styrol hält gewissermaßen an und setzt sich erst dann, wenn das gesamte Butadien verbraucht wurde, fort. Das so generierte Triblockcopolymer weist keinen reinen Butadienmittelblock auf, da entsprechend der endlichen Einbauwahrscheinlichkeit etwas

Styrol einpolymerisiert wird. Solange der Butadiengehalt der Reaktionsmischung hoch ist, ist die Einbauwahrscheinlichkeit des Styrols niedrig. Der Anteil an copolymerisiertem Styrol steigt an, wenn die Konzentration des Butadiens sinkt. Ferner kann nicht ausgeschlossen werden, dass der zweite Styrolblock frei von eingebautem Butadien ist. Die spätere Anwendung entscheidet letztendlich, ob die bei diesem Verfahren erzeugten Triblockcopolymere den Anforderungen genügen.

Wesentlich wichtiger als die chemischen Konsequenzen sind bei dieser Verfahrensweise die Anforderungen an die Reaktionskontrolle. In dieser Arbeit wurde die Darstellung symmetrischer Triblockcopolymere untersucht. Daraus ergab sich die Forderung, bei einem Umsatz von genau 50% das Butadien in den Reaktor zu geben. Dafür war zum einen eine hinreichend langsame Reaktion sowie eine entsprechend schnelle Online-Analytik notwendig. Bei zu hohen Reaktionsgeschwindigkeiten oder einer zu langsamen Analytik konnte nicht schnell genug auf die Veränderungen im Reaktionssystem reagiert werden. Die Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte über die Temperatur und die Messung der Styrolkonzentration mittels Ramanspektroskopie. Im ersten Teil der Reaktion (Bildung des ersten Blocks) wurde die Umsatzabhängigkeit des Styrols von der Zeit untersucht. Nach Zugabe des Butadiens sollte versucht werden, sowohl die Konzentration von Styrol als auch von Butadien im System zu ermitteln und zeitlich zu verfolgen.

In Analogie zu diesen Betrachtungen können auch Mehrblockcopolymere synthetisiert werden. Dabei werden die Blöcke entweder sukzessive oder unter Ausnutzung der Styrol-Butadien-Copolymerisationskinetik hergestellt.

Von besonderem technischen Interesse sind statistische Copolymerisate aus Styrol und Butadien mit niedrigem Vinylgehalt. Entsprechende Arbeiten von Janko und Tausendfreund stellen eine verfahrenstechnische Möglichkeit vor, um in unpolaren Medien statistische Copolymere zu synthetisieren.^[51, 55] Dabei wird das in Mischung langsamer polymerisierende Styrol vorgelegt und das Butadien entsprechend eines Dosierprofils so zugefahren, dass die Einbaugeschwindigkeiten der beiden Monomere in die wachsende Kette gleich sind und somit ein statistisches Polymerisat resultiert. Wenn ein solches statistisches Copolymer als Mittelblock von zwei Poly(styrol)blöcken eingeschlossen wird, resultiert in bestimmten Zusammensetzungsbereichen ein thermoplastisches Elastomer, das für die Verpackungsindustrie als Ersatz für Weich-PVC interessant ist.

Für die halbkontinuierliche Darstellung eines statistischen Copolymers in unpolaren Medien ist jedoch die genaue Kenntnis der Kinetik aller Reaktionsschritte notwendig. Im Falle der anionischen Lösungspolymerisation von Styrol und Butadien in Cyclohexan sind die Geschwindigkeitskonstanten aller notwendigen Teilreaktionen bekannt. Folglich kann für diese Reaktion ein kinetisches Modell aufgestellt werden, mit dessen Hilfe ein Dosierprofil für die Butadienzugabe berechnet werden kann.

Bei der anionischen Dispersionscopolymerisation müssen für eine derartige Berechnung zusätzlich Größen wie Diffusionsgeschwindigkeiten von Styrol und Butadien im Polymerpartikel, Löslichkeit der beiden Monomere im Partikel, Verteilung auf die flüssige und feste Phase usw. bekannt sein. Da diese Koeffizienten einerseits nicht bekannt, andererseits schwer zu ermitteln sind, wurde kein Versuch unternommen, ein statistisches Copolymer aus Butadien und Styrol mittels anionischer Dispersionscopolymerisation in unpolaren Medien herzustellen.

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung statistischer Copolymere aus Butadien und Styrol ist der Einsatz polarer Additive. Dabei entstehen aber, wenn Ether oder Tetrahydrofuran als polares Additiv eingesetzt werden, Polymere mit einem sehr hohen Anteil an unerwünschtem 1,2-Poly(butadien).

Fazit der Diskussion ist, dass im Rahmen dieser Arbeit einige verfahrenstechnische Varianten zur Synthese von Mehrblockcopolymeren aus Styrol und Butadien untersucht werden sollten. Dabei musste auf die Ramanspektroskopie für die Online-Analytik zurückgegriffen werden. Entgegen wirtschaftlicher Forderungen musste hierbei mitunter eine tiefere als die technisch und chemisch mögliche Temperatur eingestellt werden, um eine leichtere Reaktionskontrolle und Steuerung zu erreichen.

7.3.2 Bestimmung des Polymerisationsverhaltens

Das Polymerisationsverhalten umfasst sämtliche während der Reaktion stattfindenden Prozesse. Diese Arbeit sollte Erkenntnisse über einige dieser Prozesse liefern. Es galt dabei, die Versuche so zu wählen, dass folgende Fragen beantwortet werden konnten:

- 1.) Wo findet die Polymerisation statt?

- 2.) Wie verändern sich die Polymerpartikel während der Homo- bzw. Copolymerisation?
- 3.) Wann kommt es zur Agglomeration der Dispersion im Falle der Copolymerisation mit Butadien bzw. von welchen Parametern hängt diese ab?
- 4.) Was läuft beim Agglomerationsvorgang ab?
- 5.) Ist eine raman-spektroskopische Erfassung von Styrol und Butadien alleine bzw. in Mischung möglich?

ad 1: Klärung des Polymerisationsortes

Bereits in den Grundlagen wurde diskutiert, wo sich bei den Polymerpartikeln die anionischen Kettenenden befinden. An diesem Ort findet dann der Einbau neuer Monomereinheiten statt. Diskutiert wurden dabei drei Fälle: Die Anionen

- a.) befinden sich auf der Oberfläche des Partikels.
- b.) bilden einen Kern innerhalb des Partikels.
- c.) sind auf das gesamte Kugelvolumen verteilt.

Jungahn Kim et al. postulierten die Oberfläche der Partikel als den Ort, an dem sich die wachstumsaktiven Kettenenden befinden. In Kapitel 4.4 konnte jedoch gezeigt werden, dass einige Fakten gegen diese Annahme sprechen.

Im Gegensatz zu den Arbeiten von Jungahn Kim et al. sollte hier nicht indirekt mittels Endgruppenfunktionalisierung auf den Polymerisationsort geschlossen werden. Wenn zu einer Dispersion von Poly(styryl)anionen Butadien gegeben wird, polymerisiert dieses an der Stelle, an der sich die Anionen befinden. Bricht man daraufhin die Polymerisation mit Methanol ab und untersucht die Partikel nach selektiver Anfärbung des Poly(butadien)s mit Osmiumtetroxid mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), so zeigt sich überall dort eine Schwärzung der TEM-Abbildung, wo sich das Poly(butadien) befand. Auf diese Weise sollte es möglich sein, den Ort der Polymerisation und damit den Aufenthaltsbereich der Anionen direkt zu bestimmen. Mit dieser Methode könnten zusätzlich die Strukturen von Triblockcopolymeren bestimmt werden.

ad 2: Veränderung der Partikel während der Homo- und Copolymerisation

Die Copolymerisation von Styrol mit Butadien bietet, wie oben beschrieben, den großen Vorteil, dass das Butadien durch selektive Anfärbung im TEM sichtbar gemacht werden kann. Daher sind auch die Veränderungen während der Copolymerisation mit TEM erfassbar.

Mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) können die Polymerisate der Homo- und Copolymerisation untersucht werden. Dabei sind Informationen über Struktur und Rauigkeit der Partikeloberflächen zugänglich. Des Weiteren können die Größen und Größenverteilungen der Teilchen bestimmt werden.

ad 3: Bestimmung des Agglomerationspunktes

Die Stabilität einer Dispersion bei der Homopolymerisation hängt im Wesentlichen von den bereits diskutierten Faktoren der Lösungsfähigkeit der kontinuierlichen Phase (Mischung aus Alkan und Styrol) und dem Dispergator – insbesondere dessen Konzentration in der Reaktionsmischung – ab.

Bei der Copolymerisation mit Butadien gewinnt ein weiterer Punkt an Bedeutung. Während bei der Homopolymerisation in der Reaktionsmischung unlösliches Poly(styrol) gebildet wird, entsteht bei der Copolymerisation ein Poly(butadien)block, der mit der kontinuierlichen Phase attraktive Wechselwirkungen eingeht. Diese attraktiven Wechselwirkungen äußern sich in einer stärkeren Quellbarkeit bis hin zur besseren Löslichkeit des Poly(butadien)s verglichen mit Poly(styrol). Sowohl eine starke Quellung als auch eine höhere Löslichkeit können in letzter Konsequenz zur Zerstörung der Dispersion führen. Diese Zerstörung kann sich einerseits durch starke Agglomeration der Partikel, andererseits durch das Auflösen des Polymers äußern. Es galt somit, mittels entsprechend ausgelegter Versuche herauszufinden, welche Faktoren die Agglomeration maßgeblich beeinflussen und bei welchen Versuchsparametern diese vorhersagbar eintritt. Obwohl die Temperatur höchstwahrscheinlich einen bedeutenden Einfluss auf die Agglomeration hat, wurde auf die Untersuchung ihrer Wirkung verzichtet. Die Wachstumsgeschwindigkeit von Butadien ist bei der anionischen Polymerisation in unpolaren Medien sehr niedrig, so dass für eine ausreichend schnelle Umsetzung Temperaturen von mindestens 45 bis 60°C notwendig waren. Ferner durfte aus in Kapitel 5.5 diskutierten Gründen die Reaktionstemperatur nicht über 60°C eingestellt werden. Für

die Ermittlung eines quantitativen Zusammenhangs zwischen Agglomerationspunkt und Temperatur ist der so vorgegebene Korridor jedoch zu eng gefasst.

Die zu untersuchenden Parameter waren daher die Gesamtmolmasse, die Molmasse des Poly(butadien)- bzw. des Poly(styrol)blocks sowie der Massenanteil von Poly(butadien) im Polymer bezüglich ihres qualitativen und quantitativen Einflusses auf die Agglomeration.

ad 4: Agglomerationsvorgang

Neben der Kenntnis der Faktoren, die die Agglomeration beeinflussen, war auch der Vorgang als solcher von besonderem Interesse. Da die Agglomeration ein Prozess ist, der sich an Grenzflächen abspielt, war die Beobachtung der Partikeloberflächen notwendig. Auch in diesem Fall sollte auf REM zurückgegriffen werden.

ad 5: Ramanspektroskopische Erfassung von Styrol und Butadien

Die Wichtigkeit der Prozesskontrolle für technische Produktionsanlagen ist bereits vorgestellt worden. Als eine Methode, die auf einen Systemeingriff verzichten kann, sollte die Ramanspektroskopie auf ihre Anwendbarkeit hin untersucht werden. Die online ermittelten Spektren sollten zum einen Rückschlüsse auf die Konzentrationen von Styrol und Butadien einzeln und nebeneinander zulassen. Zum anderen mussten die Spektren sowohl im Falle der zu Beginn vorliegenden homogenen Reaktionslösung als auch der daraus entstehenden heterogenen Dispersion auswertbar sein.

8 Versuchsdurchführung

8.1 Vorbetrachtung

Bei den in diesem Kapitel vorgestellten Versuchsdurchführungen handelt es sich nicht um detaillierte Einzelbeschreibungen, sondern um einen Überblick über die untersuchten Versuchsklassen. Diese Versuchsklassen umfassen die Homopolymerisation von Styrol in dis- bzw. halbkontinuierlicher Fahrweise sowie die Copolymerisation von Styrol und Butadien unter Bildung von Di- und Triblockcopolymeren. In den Versuchsbeschreibungen werden ein bis zwei Beispielsansätze sowie der Reaktionsablauf vorgestellt und durch Gesamtübersichten ergänzt, welche die Zusammensetzungsbereiche der Reaktionsmischungen dieser Versuchsklasse sowie die Versuchsparameter enthalten. Durch die Reduzierung des umfangreichen Datenmaterials auf die Rahmendaten soll die Übersichtlichkeit gewahrt bleiben. Bei der Auswertung bzw. Diskussion werden ergänzende Angaben zu den Versuchen gemacht, sofern diese Daten zweckdienlich sind.

Die Reaktorvorbereitungsroutine wird im Rahmen der Beschreibungen nicht wiederholt und befindet sich in Kapitel 6.8. Für genauere Beschreibungen der Eduktreinigungen, der Probennahme, Aufnahme der Ramanspektren und Ein- bzw. Umfüllvorgänge sei auf die Kapitel 6.2 bis 6.7 verwiesen.

8.2 Homopolymerisation von Styrol

Wie bereits bei der Versuchsplanung (Kapitel 7.2) beschrieben, dienten die Versuche der Homopolymerisation von Styrol einerseits einer Überprüfung hinsichtlich der Eignung von Butan und Pentan als kontinuierlicher Phase. Andererseits sollte durch halbkontinuierliche Polymerisation der Feststoffgehalt der erzeugten Dispersion erhöht werden.

8.2.1 Prüfung von Butan und Pentan als kontinuierliche Phase

In Kapitel 5.3 wurden die praktikablen Mischungsverhältnisse von Butan bzw. Pentan zu Styrol ermittelt. Dabei konnte eine Mindest- und eine Höchstkonzentration für das Styrol in der Reaktionsmischung ermittelt werden. Im Rahmen der im Folgenden beschriebenen Versuche stand die Prüfung dieser Mischungen an. Dabei wurden Zusammensetzungen eingestellt, die zwischen der oberen und unteren Grenze lagen.

8.2.1.1 Butan als kontinuierliche Phase

Nach der in Kapitel 6.8 beschriebenen Vorbereitung des Reaktors wurde eine Lösung von Dispergator in Styrol in den leeren Reaktionsraum gegeben. Daraufhin folgte unter starkem Rühren die Zugabe des Butans. Die bläulich schimmernde Reaktionsmischung wurde auf die Zieltemperatur von 45°C aufgeheizt und mit sec-Butyllithium versetzt. Nach 2,5 Stunden wurde die Reaktion mit 1 mL Methanol abgebrochen. Das Butan wurde abkondensiert und das Poly(styrol) als weißes Pulver dem Reaktor entnommen. Die quantitativen Angaben zu den Reaktionsansätzen befinden sich in den Tabellen 8.1 und 8.2.

Tabelle 8.1: Reaktionsansatz Homopolymerisation von Styrol in Butan 2103ADP

	Masse in g	Volumen in mL	Stoffmenge in mol
Butan	132	230	2,3
Styrol	45,3	50	0,44
Dispergator	1,10		$1,76 \cdot 10^{-5}$
sec-BuLi [*]		1,0	$0,483 \cdot 10^{-3}$

*0,483 M in Cyclohexan

Tabelle 8.2: Reaktionsansatz Homopolymerisation von Styrol in Butan 2203ADP

	Masse in g	Volumen in mL	Stoffmenge in mol
Butan	132	230	2,3
Styrol	45,3	50	0,44
Dispergator	1,10		$1,76 \cdot 10^{-5}$
sec-BuLi [*]		0,7	$0,338 \cdot 10^{-3}$

*0,483 M in Cyclohexan

Damit ergeben sich die in Tabelle 8.3 zusammengefassten Zusammensetzungen.

Tabelle 8.3: Zusammenfassung einiger Versuchsparameter

	2103ADP V1	2203ADP V2
Gew.-%(Styrol)	25,5	25,5
Gew.-%(Dispergator) bezogen auf Styrol	2,37	2,37
Zielmolmasse in g/mol	94.000	134.000

8.2.1.2 Pentan als kontinuierliche Phase

In diesem Abschnitt werden nur wenige repräsentative Ansätze zur Prüfung der Eignung von Pentan als kontinuierlicher Phase vorgestellt. Es wurden darüber hinaus auch andere Reaktionsmischungen untersucht, die jedoch – entsprechend ihres Untersuchungsschwerpunktes – weiter unten beschrieben werden.

Der gemäß der Beschreibung in Kapitel 6.8 vorbereitete Reaktor wurde mit dem jeweiligen Volumen an Pentan gefüllt und daraufhin mit der Lösung von Dispergator in Styrol versetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung durch intensives Rühren homogenisiert, auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt und mit sec-Butyllithium versetzt. Nach einer Reaktionszeit von mehr als 2,5 Stunden wurde die Reaktionsmischung mit 1 mL Methanol abgebrochen, das Poly(styrol) durch Sedimentation von der kontinuierlichen Phase getrennt und getrocknet. Zwei Beispiele für verwendete Reaktionsmischungen sind in Tabelle 8.4 angeführt.

Tabelle 8.4: Reaktionsansatz der Homopolymerisation von Styrol in Pentan 2110ADP

	Masse in g	Volumen in mL	Stoffmenge in mol
Pentan	252	400	3,5
Styrol	45,4	50,1	0,44
Dispergator	1,24		$1,98 \cdot 10^{-5}$
sec-BuLi*		0,6	$0,219 \cdot 10^{-3}$

*0,483 M in Cyclohexan

Tabelle 8.5: Reaktionsansatz Homopolymerisation von Styrol in Pentan 1410ADP

	Masse in g	Volumen in mL	Stoffmenge in mol
Pentan	252	400	3,49
Styrol	61	67,3	0,59
Dispergator	1,55		$2,5 \cdot 10^{-5}$
sec-BuLi*		6,0	$2,19 \cdot 10^{-3}$

*0,483 M in Cyclohexan

Tabelle 8.6: Zusammenfassung einiger Versuchsparmeter

	2110ADP	1410ADP
Gew.-%(Styrol)	15,2	19,4
Gew.-%(Dispergator) bezogen auf Styrol	2,66	2,48
Zielmolmasse in g/mol	207.000	27.900

8.2.2 Halbkontinuierliche Polymerisation von Styrol

In Kapitel 7.2 wurden vier verfahrenstechnische Varianten zur halbkontinuierlichen Polymerisation von Styrol in Pentan vorgestellt, um mittels der verwendeten Kleintechnikumsanlage Dispersionen mit hohem Feststoffgehalt zu erzeugen. Dafür wurde zunächst Styrol in Pentan vorgelegt, bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert und daraufhin die Rührung des Reaktors ausgeschaltet. Nach Absetzen der Polymerpartikel wurde die leichtere Pentanphase über ein in die Reaktionsmischung tauchendes Steigrohr in die Styrolbürette gehiebert und dort mit Styrol versetzt. Nach Homogenisierung wurde die Lösung von Styrol in Pentan in die Reaktionsmischung gegeben und ebenfalls bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert, so dass der gesamte Vorgang im Anschluss daran wiederholt werden konnte. Die vier Verfahren unterschieden sich lediglich darin voneinander, wie viel Dispergator mit Styrol vorgelegt und ob zusätzlich Dispergator mit dem nachdosierten Styrol der Reaktionsmischung zugeführt wurde. Die sich dadurch ergebenden verfahrenstechnischen Varianten sollten bezüglich ihrer Praktikabilität sowie ihres Einflusses auf die Eigenschaften der entstandenen Dispersion untersucht werden. Im

Folgenden werden die Reaktionsansätze dieser Verfahrensvarianten sowie die Beschreibung der Reaktionsdurchführungen vorgestellt.

8.2.2.1 Verteilung des Dispergators auf vorgelegtes und nachdosiertes Styrol

Der sich während der halbkontinuierlichen Polymerisation von Styrol ständig größer werdenden Oberfläche der Polymerpartikel wurde dadurch Rechnung getragen, dass sowohl dem vorgelegten als auch dem halbkontinuierlich nachdosierten Styrol Dispergator zugesetzt wurde. Dafür wurde zunächst eine Lösung von Dispergator in Styrol hergestellt, die dann zum einen vorgelegt, zum anderen nach Verdünnung mit Pentan (gemäß oben beschriebener Vorgehensweise) der Reaktionsmischung portionsweise zugegeben wurde. Der dafür verwendete Reaktionsansatz ist in Tabelle 8.7 aufgeführt.

Tabelle 8.7: Reaktionsansatz für die halbkontinuierliche Homopolymerisation von Styrol 0712ADP

	Masse in g	Volumen in mL	Stoffmenge in mol
Pentan	310	500	4,3
Styrol	251,7	278	2,42
Dispergator	5,74		$9,2 \cdot 10^{-5}$
sec-BuLi*		1,5	$0,548 \cdot 10^{-3}$

*0,365 M in Cyclohexan

Aus den Einwaagen ergab sich somit eine 2,23%ige Lösung von Dispergator in Styrol, von der 60 mL mit 500 mL Pentan gemischt im Reaktor vorgelegt, auf eine Temperatur von 45°C erhitzt und durch Zugabe von sec-Butyllithium initiiert wurden. Nach vollständigem Umsatz wurde die Rührung ausgeschaltet und nach erfolgter Phasenseparation konnten 160 mL Pentan aus dem Reaktor mittels Steigrohr in die Styrolbürette befördert werden. 40 mL des dispergatorhaltigen Styrols wurden ebenfalls in die Styrolbürette im Schutzgasgegenstrom gegeben und mit Pentan gemischt. Nach Homogenisierung wurde die Mischung in den Reaktionsraum gepresst und erneut bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert. Dieser Vorgang sollte so oft wiederholt werden, bis sämtliches Styrol in den Reaktor eingebracht und umgesetzt war. Nach der zweiten Styrolzugabe wurde der Versuch allerdings abgebrochen, da die Reaktionsmischung völlig entfärbt war

(polymerisationsaktives Poly(styryl)lithium ist orange) und keine weitere Polymerisation mehr festgestellt werden konnte. Bei vollständiger Styrolumsetzung hätte sich ein Feststoffanteil von 45% in der Reaktionsmischung ergeben.

8.2.2.2 Vorlage von Styrol mit Dispergator und Zufuhr reinen Styrols

Bei dem in Kapitel 8.2.2.1 durchgeführten Versuch war sowohl im vorgelegten als auch im nachdosierten Styrol Dispergator gelöst. Bei der im Folgenden beschriebenen Untersuchung wurde der einzusetzende Dispergator in dem vorgelegten Styrol gelöst und während der Polymerisation nur reines (bezogen auf den Dispergator), mit Pentan verdünntes Styrol der Reaktionsmischung zugefügt. Der Gewichtsanteil an Dispergator im vorgelegten Styrol blieb variabel. Als Untergrenze konnte eine Konzentration von 2,5% Dispergator angesehen werden, die für einen diskontinuierlichen Reaktionsansatz in Kapitel 5.4.3 als günstig ermittelt wurde. Die Obergrenze ging aus der Masse an Dispergator hervor, die bei der insgesamt zu polymerisierenden Styrolmenge hätte eingesetzt werden müssen, um eine 2,5%ige Lösung zu erstellen. Zwischen der oberen und unteren Grenze wurde ein Konzentrationsbereich aufgespannt, der ebenfalls untersucht werden konnte. Unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten scheint die Verwendung einer möglichst geringen Menge des teuren Dispergators sinnvoll, es sei denn, dass durch eine höhere Beimischung die Eigenschaften des Polymerisats erheblich verbessert werden können. Aus diesem Grunde sollte zunächst ein Versuch durchgeführt werden, bei dem die Vorlage lediglich 2,5% Dispergator (bezogen auf Styrol) enthält (Variante A). Eine Untersuchung der oberen Grenze (Variante B) – Dispergatorkonzentration bezogen auf die Gesamtmasse an Styrol 2,5% – schien dagegen nur dann notwendig, wenn mit keiner niedrigeren Konzentration (Variante C) zufriedenstellende Ergebnisse hinsichtlich der halbkontinuierlichen Dispersionspolymerisation erzielt werden konnten.

Die oben beschriebene Vorgehensweise bei der Durchführung der Polymerisation wurde nicht abgeändert, die Reaktionsansätze sind in Tabelle 8.8 dargestellt.

Tabelle 8.8: Reaktionsansätze der Varianten A bis C für die halbkontinuierliche Homopolymerisation von Styrol

	Pentan		Styrolvorlage		Dispergatoranteil		Styrolzugabe	
	Masse in g	Vol. in mL	Masse in g	Vol. in mL	Gew.- % _V	Gew.- % _G	V(S) _s in mL	m(S) _s in g
Variante A	310	500	54,4	60	2,7%	0,75%	4·40	4·36,2
Variante B ¹	310	500	54,4	60	8,6%	2,5%	4·40	4·36,2
Variante C	310	500	54,4	60	5,6%	1,6%	4·40	4·36,2

V= bezogen auf vorgelegtes Styrol; G= bezogen auf gesamtes Styrol; S= zugegebenes Styrol

Die Versuche entsprechend Variante A und C wurden beide bei einer Temperatur von 45°C und unter Verwendung von 6 mL sec-Butyllithium als Initiator durchgeführt. In Kapitel 9.3.2 wird die Auswertung der Versuchsergebnisse vorgenommen.

8.2.3 Copolymerisation von Styrol und Butadien

Dieses Kapitel beschreibt die verfahrenstechnischen Varianten zur Darstellung von Di- und Triblockcopolymeren aus Styrol und Butadien. Die Versuchsbeschreibungen werden – zur Wahrung der Übersichtlichkeit – nur mit exemplarischen Reaktionsansätzen belegt. Wenn die Kenntnis des genauen Ansatzes für die Beschreibung eines Versuches bzw. dessen Auswertung notwendig ist, wird dieser an der entsprechenden Stelle vorgestellt.

8.2.3.1 Darstellung von Diblockcopolymeren

In Kapitel 7.3 wurde ersichtlich, dass ein Diblockcopolymer aus Styrol und Butadien durch sukzessiven Aufbau der beiden Polymerblöcke mittels anionischer Dispersionscopolymerisation zugänglich ist. Dafür muss zunächst Styrol vollständig umgesetzt werden, bevor die Zugabe des Butadiens erfolgt.

¹ Ein Versuch entsprechend Variante B wurde nicht durchgeführt, da bereits Variante C – die zeitlich früher untersucht wurde – zufriedenstellende Ergebnisse lieferte, die eine weitere Erhöhung des Dispergatoranteils überflüssig machten.

Nach der Vorbereitung des Reaktors, wie sie in Kapitel 6.8 beschrieben wurde, wurde eine Lösung von Dispergator in Styrol gegeben und mit Pentan versetzt. Nach Homogenisierung und Aufheizen der Reaktionsmischung auf 45°C wurde diese mit sec-Butyllithium initiiert. Nach vollständigem Umsatz (siehe Kapitel 10.2) wurde das Butadien in den Reaktor gepresst und bei einer Temperatur von 45 oder 60°C vollständig polymerisiert. Während der Reaktion konnten dem Reaktor bei Bedarf Proben für die Untersuchung per GC, GPC, $^1\text{H-NMR}$, TEM und/oder REM entnommen werden. Außerdem wurde der Reaktionsverlauf ramanspektroskopisch oder visuell verfolgt. Tabelle 8.9 gibt einen exemplarischen Reaktionsansatz wieder, während in Tabelle 8.10 die Zusammensetzungsbereiche der Reaktionsmischungen aufgeführt sind.

Tabelle 8.9: Reaktionsansatz Diblockcopolymer 2810ADP

	Masse in g	Volumen in mL	Stoffmenge in mol
Pentan	252	400	3,5
Styrol	45,3	50	0,44
Butadien	5,0	8,1	0,093
Dispergator	1,40		$2,2 \cdot 10^{-5}$
sec-BuLi*		2	$0,73 \cdot 10^{-3}$

*0,365 M in Cyclohexan

Tabelle 8.10: Übersicht über die Reaktionsdaten der Diblockdarstellung

Daten der Reaktionsmischung	
Gew.-% Styrol	12,2 bis 15,6
Gew.-% Dispergator	2,34 bis 3,00
Gew.-% Butadien	0,59 bis 5,06
Polymerdaten	
Zielmolmasse in g/mol	25.000 bis 125.000
Butadienanteil in %	5,5 bis 25,9
Reaktoreinstellung	
Temperatur in °C	45
Druck in bar	6
Rührerdrehzahl in UPM	310

8.2.3.2 Darstellung von Triblockcopolymeren durch sukzessiven Aufbau

Analog der in Kapitel 8.2.3.1 vorgestellten Versuchsdurchführung wurden auch Triblockcopolymere synthetisiert. Nach Erreichen des vollständigen Umsatzes von Butadien (Fertigstellung des zweiten Blocks) musste das Styrol für den dritten Block zugegeben werden. Bei der Zugabe des Styrols war wiederum die ausreichende Verdünnung des Styrols mit Pentan, das aus der Reaktionsmischung nach Sedimentation der Diblockcopolymerdispersion abgehebert werden konnte, zu beachten. In den Tabellen 8.11 und 8.12 sind die verwendeten Versuchsansätze zusammengefasst, während Tabelle 8.13 einen Überblick über die Reaktionsdaten gibt.

Tabelle 8.11: Reaktionsansatz Triblockcopolymer 1110ADP

	Masse in g	Volumen in mL	Stoffmenge in mol
Pentan	252	400	3,49
1. Block: Styrol	49,5	54,6	0,48
Dispergator	1,40		$2,2 \cdot 10^{-5}$
2. Block: Butadien	10,2	16,5	0,19
3. Block: Styrol	30,0	33,1	0,29
sec-BuLi*		5,5	$2,01 \cdot 10^{-3}$

*0,365 M in Cyclohexan

Tabelle 8.12: Reaktionsansatz Triblockcopolymer 1410ADP

	Masse in g	Volumen in mL	Stoffmenge in mol
Pentan	252	400	3,49
1. Block: Styrol	61	67,3	0,59
Dispergator	1,55		$2,5 \cdot 10^{-5}$
2. Block: Butadien	9,8	15,75	0,18
3. Block: Styrol	23,6	26	0,23
sec-BuLi*		6,0	$2,19 \cdot 10^{-3}$

*0,365 M in Cyclohexan

Beide Polymerisationen fanden bei einer Temperatur von 45°C statt und wurden nach vollständigem Umsatz mit Methanol abgebrochen.

Tabelle 8.13: Übersicht über die Reaktionsdaten der durch sukzessiven Aufbau dargestellten Triblockcopolymere

Daten der Reaktionsmischung	
1. Block: Gew.-% Styrol	16,3 und 19,4
Gew.-% Dispergator	2,75 und 2,48
2. Block: Gew.-% Butadien	3,01 und 3,27
3. Block: Gew.-% Styrol	8,74 und 5,74
Polymerdaten	
Zielmolmasse in g/mol	45.000 und 43.000
Butadienanteil in %	14,2 und 11,4
Reaktoreinstellung	
Temperatur in °C	45
Druck in bar	6
Rührerdrehzahl in UPM	310

8.2.3.3 Darstellung von Triblockcopolymeren unter Ausnutzung der Polymerisationskinetik

Sowohl in Kapitel 4.6 als auch in Kapitel 7.3 wurde die Besonderheit der Copolymerisationskinetik von Styrol und Butadien diskutiert, die verfahrenstechnisch zur Darstellung von Mehrblockcopolymeren ausgenutzt werden kann und im Folgenden beschrieben wird.

In den vorbereiteten Reaktor (siehe Kapitel 6.8) wurde Pentan vorgelegt und mit Styrol – in dem 2,5 Gew.-% Dispergator gelöst waren – unter starkem Rühren versetzt. Zur genauen Ermittlung des Anfangsstyrolgehalts der Reaktionsmischung wurde eine Probe genommen und gaschromatographisch analysiert, bevor die Reaktion nach Temperierung auf 45°C durch Zugabe von sec-Butyllithium gestartet wurde. Der Reaktionsverlauf wurde ramanspektroskopisch verfolgt. Bei einem Umsatz von 50%, der aus den gemessenen

Spektren (siehe Kapitel 10.2) berechnet wurde, erfolgte die Zugabe von Butadien und die Entnahme einer weiteren Probe, die gaschromatographisch untersucht werden konnte. Die Reaktionstemperatur wurde auf 60°C zwecks Reaktionsbeschleunigung angehoben. Neben der Reaktionsverfolgung mittels Ramanspektroskopie musste die Reaktionsmischung einerseits visuell beobachtet werden (Agglomerisationspunkt), andererseits fand eine ständige Temperaturkontrolle statt.

Nach vollständigem Umsatz beider Monomere wurde die Reaktion mit Methanol abgebrochen. Für die Darstellung von Triblockcopolymeren ist in Tabelle 8.14 ein exemplarischer Versuchsansatz und in Tabelle 8.15 die allgemeinen Reaktionszusammensetzungen sowie die Verfahrensparameter angegeben.

Tabelle 8.14: Reaktionsansatz Triblockcopolymer 1211ADP

	Masse in g	Volumen in mL	Stoffmenge in mol
Pentan	252	400	3,49
Vorlage: Styrol	46,2	50,99	0,44
Dispergator	1,40		$2,2 \cdot 10^{-5}$
Mittelblock: Butadien	6,2	10,1	0,12
sec-BuLi*		1,9	$0,329 \cdot 10^{-3}$

*0,365 M in Cyclohexan

Tabelle 8.15: Übersicht über die Reaktionsdaten der Triblockcopolymere

Daten der Reaktionsmischung		
Gew.-% Styrol		14,4 bis 17,5
Gew.-% Dispergator		2,74 bis 3,25
Gew.-% Butadien		0,73 bis 4,63
Polymerdaten		
Zielmolmasse in g/mol		80.000 bis 210.000
Butadienanteil in %		6,3 bis 26,8
Reaktoreinstellung		
Temperatur in °C	1. Block	45
	2. und 3. Block	60
Druck in bar		6
Rührerdrehzahl in UPM		310

9 Auswertung und Diskussion

9.1 Vorbetrachtung

In Kapitel 8 wurden verschiedene Verfahrenstypen zur dis- und halbkontinuierlichen Homopolymerisation von Styrol sowie der Copolymerisation von Styrol und Butadien mittels der anionischen Dispersionspolymerisation vorgestellt. Die Beschreibungen der Versuche sowie die angegebenen Versuchsansätze und Verfahrensparameter waren zwecks Übersichtlichkeit sehr allgemein gehalten und sollten lediglich Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den Verfahrenstypen hervorheben. Keine Berücksichtigung fanden dabei Maßnahmen, die erforderlich waren, um die Reaktionen in Hinblick auf Fragestellungen wie Auffinden des Polymerisationsortes, Klärung des Agglomerationsvorganges, Eignung der Ramanspektroskopie zur Prozesskontrolle und dem Recycling der kontinuierlichen Phase zu untersuchen. Eine eingehende Diskussion befindet sich in gesonderten Kapiteln.

Kernanliegen dieses Kapitels ist eine allgemeine Auswertung und Diskussion der in Kapitel 8 beschriebenen Versuche. Der erste Abschnitt behandelt die vom Verfahrenstyp unabhängigen Beobachtungen, während die folgenden auf verfahrenstypspezifische Erkenntnisse eingehen.

9.2 Verfahrenstyp unabhängige Auswertung

9.2.1 Ansetzen der Reaktionsmischung

Die Polymerisation von Styrol war Gegenstand aller durchgeführten Versuche. Dafür musste zunächst die Reaktionsmischung aus Alkan, Styrol und Dispergator angesetzt werden, damit diese homogene Lösung dann mit sec-Butyllithium initiiert werden konnte. Wie bereits in Kapitel 5.3 beschrieben, ist das Auflösen eines Polymers ein mitunter langwieriger Prozess, dessen Dauer entscheidend vom verwendeten Lösungsmittel abhängt. Gleichfalls wurde darauf verwiesen, dass sowohl Butan als auch Pentan Nichtlöser für Poly(styrol) und Butan zudem Nichtlöser für Poly(butadien) ist. Styrol vermag dagegen beide Polymere zügig zu lösen. Aus diesem Grund war es notwendig, den

einzusetzenden Dispergator zunächst in Styrol zu lösen und diese Lösung dann mit Pentan oder Butan zu mischen.

Neben dieser entscheidenden Erkenntnis, dass zunächst der Dispergator in Styrol gelöst werden muss, war auch die Zugabereihenfolge von großer Bedeutung. Grundsätzlich war es möglich, entweder die Lösung von Dispergator in Styrol im Reaktor vorzulegen und dann Alkan einzuspeisen (Variante A) oder umgekehrt, zunächst Alkan im Reaktor vorzulegen und erst dann die Lösung von Dispergator in Styrol nachzusteuern (Variante B).

Die Unterschiede dieser beiden Varianten werden bei Betrachtung der Phasendiagramme deutlich. Styrol ist ein besseres Lösungsmittel für den Dispergator als Butan und Pentan. Demzufolge ist eine styrolreiche Alkanphase ein besseres Lösungsmittel für den Dispergator als eine styrolarme. Bei Variante A liegt die Styrolkonzentration während des gesamten Verdünnungsvorgangs in der angesetzten Mischung über der Endkonzentration bei vollständiger Zugabe des Alkans. Daher ist der Dispergator zu jedem Zeitpunkt der Alkaneinspeisung in der Mischung besser löslich als in der fertiggestellten Lösung.

Bei Variante B kehren sich die Verhältnisse um. Bei Eingabe der Dispergatorlösung in das vorgelegte Alkan liegt die Styrolkonzentration während des gesamten Vorgangs unter der Endkonzentration. Daher ist die zunächst gebildete Mischung ein schlechteres Lösungsmittel für den Dispergator als die fertige Reaktionsmischung. Die Folge ist, dass der Dispergator bei Überschreiten der Sättigungsgrenze ausfällt. Genau dieser Prozess konnte beim Herstellen der Reaktionsmischung nach Variante B beobachtet werden. Bei Zugabe der ersten Tropfen an Dispergatorlösung in Styrol trübte sich die Reaktionsmischung und Dispergator fiel aus. Während sich die Trübung beim Pentan bei weiterer Zugabe schnell aufhellte, blieb im Falle von Butan auch bei vollständiger Zugabe der ausgeflockte Dispergator ungelöst.

Daraus konnte die Erkenntnis abgeleitet werden, dass vor allem bei Verwendung von Butan als kontinuierlicher Phase unbedingt das Monomer mit Dispergator vorgelegt und das Butan nachgegeben werden muss.

Eine weitere wichtige Beobachtung war das Aussehen der Reaktionsmischung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Wenn Pentan im Reaktor vorgelegt und Styrol mit Dispergator nachgesteuert wurde, lösten sich die anfänglich ausgeflockten Partikel schnell wieder auf und es entstand eine bläulich schimmernde, jedoch klare Lösung. Bei weiterer Styrolzugabe hellte sich diese Lösung bis zur Farblosigkeit auf. Der Effekt, dass

eine bläulich schimmernde Lösung erhalten wurde, wird als Opaleszenz bezeichnet und deutet darauf hin, dass innerhalb der Reaktionsmischung Micellen gebildet wurden. Für diese Micellenbildung ist offensichtlich der Dispergator verantwortlich. Im Gegensatz zur Emulsionspolymerisation konnten keine Hinweise dafür gefunden werden, dass das Überschreiten der kritischen Micellenkonzentration (CMC) für die anionische Dispersionspolymerisation notwendig ist.

9.2.2 Bestimmung der Fällungsmolmasse

In der Literatur wird die Molmasse der Oligo(styryl)anionen als entscheidendes Ausfällkriterium diskutiert.^[20] In Kapitel 5.4 konnte jedoch gezeigt werden, dass die Zusammensetzung der Reaktionsmischung ebenfalls einen entscheidenden Einfluss auf den Fällungspunkt hat. Mit fallendem Anteil an Styrol in der Reaktionsmischung sinkt auch die Löslichkeit von Poly(styrol). Eine Reaktionsmischung verarmt im Laufe der Polymerisation an Styrol. Somit ist sowohl die Zusammensetzung der Reaktionsmischung als auch der Polymerisationsgrad vom Umsatz abhängig. Während die Löslichkeit von Poly(styrol) in einer Mischung aus Alkan und Styrol bereits eingehend diskutiert und an den jeweiligen Phasendiagrammen veranschaulicht werden konnte (Kapitel 5.4), soll in diesem Abschnitt die Fällungsmolmasse näher betrachtet werden.

Zur Bestimmung der Fällungsmolmasse und damit des kritischen Polymerisationsgrades wurde das am Fällungspunkt ausfallende Material mittel GPC untersucht. Dabei wurden Polymerisationsgrade von 8 bis 10 gemessen. Dieses Ergebnis liegt deutlich unterhalb des in der Literatur angegebenen Wertes von 20-30 (siehe Kapitel 4.2).^[20]

Beim Abbrechen der dispersen Reaktionsmischung am Fällungspunkt mit sehr wenig Methanol konnte festgestellt werden, dass sich die anfänglich trübe Lösung wieder vollständig klärte. Die Menge an Methanol war so gering, dass ein Einfluss des Methanols auf das Lösungsverhalten unwahrscheinlich scheint. Vielmehr deutet der Effekt auf einen Ausfällmechanismus hin, an dem die stark polaren Kettenenden (Li-C-Bindung) der entstehenden Primärteilchen beteiligt sind. Beim Abbruch mit Methanol wird diese Bindung protoniert und das unpolare Oligo(styrol) geht – der visuellen Beobachtung zu Folge – erneut in Lösung. Dies ist ein wichtiger Hinweis darauf, dass die in Kapitel 5.4 ermittelten Phasendiagramme nur richtungsweisenden Charakter besitzen. Vor allem bei

sehr niedrigen Umsätzen (entspricht niedrigen Polymerisationsgraden) ist mit einem großen Einfluss der polaren Endgruppe auf die Löslichkeit der Oligo(styryl)anionen zu rechnen. Untersucht wurde im Rahmen der Phasendiagrammbestimmung allerdings lediglich unpolares Poly(styrol), da Oligo(styryl)anionen nur sehr schwer handhabbar sind. Der Gedanke, dass ionische Wechselwirkungen an Agglomerationsvorgängen beteiligt sind, wird in Kapitel 11.3 erneut aufgegriffen.

9.3 Auswertung der Versuchsklassen

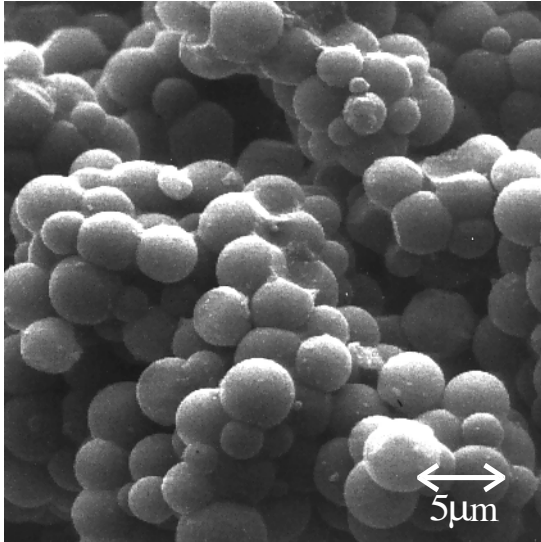
Im Folgenden werden die Beobachtungen diskutiert, die spezifisch für die jeweilige Versuchsklasse sind. Darüber hinaus werden die Daten der generierten Polymere vorgestellt.

9.3.1 Homopolymerisation von Styrol in Pentan und Butan

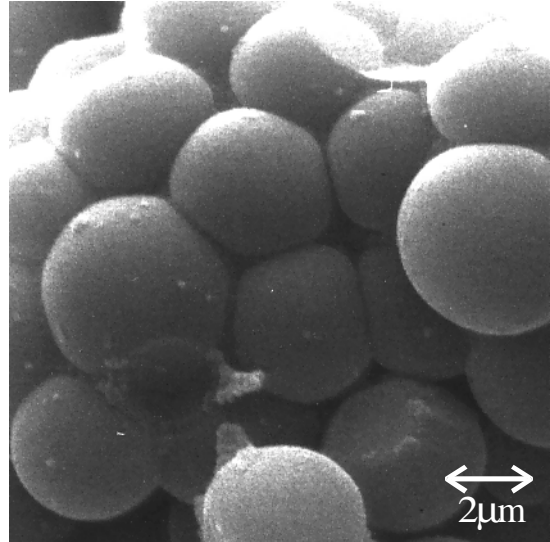
Der visuellen Reaktionsverfolgung zur Folge waren beide Alkane – Butan und Pentan – als kontinuierliche Phase geeignet. Die homogenen Reaktionsmischungen lieferten nach Initiierung mit sec-Butyllithium innerhalb einer Minute (bei 45°C) eine gelbe Dispersion. Besonders einfach gestaltete sich die Entfernung des Butans, das bei Öffnung des Reaktors unter starker Abkühlung der Reaktionsmischung schnell verdampfte. Pentan konnte sehr einfach nach Sedimentation abgetrennt oder aus dem Reaktor abkondensiert werden. Letztere Vorgehensweise sollte für das Recycling des Pentans verwendet werden, worauf in Kapitel 12 eingegangen wird.

Bei Butan wurde aufgrund von Löslichkeitsuntersuchungen festgestellt, dass dieses alleine nicht in der Lage ist, Poly(butadien) zu lösen. Erst der Zusatz von Styrol brachte ein Lösungsmittelgemisch hervor, mit dem auch der Poly(butadien)block des Dispergators attraktiv wechselwirkte (notwendige Voraussetzung). Der Gewichtsanteil an Styrol musste dafür mindestens 21% betragen. Bei den Versuchen mit Butan wurde ein Styrolgehalt von 25,5% eingestellt. Zu untersuchen war, ob mit Butan als kontinuierlicher Phase einheitliche Dispersionen zugänglich sind. Da Polymerteilchen mit Durchmessern von ca. 1 µm zu erwarten waren, schied die Lichtmikroskopie für Untersuchungen aus. Geeignet dagegen

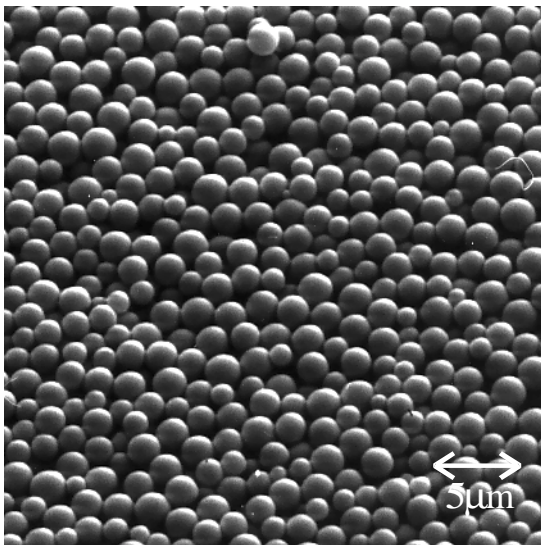
war die Rasterelektronenmikroskopie (REM). Abbildung 9.1 zeigt REM-Aufnahmen von Dispersionen, die in Butan und in Pentan dargestellt wurden, bei 2.000- und 5.000facher Vergrößerung.



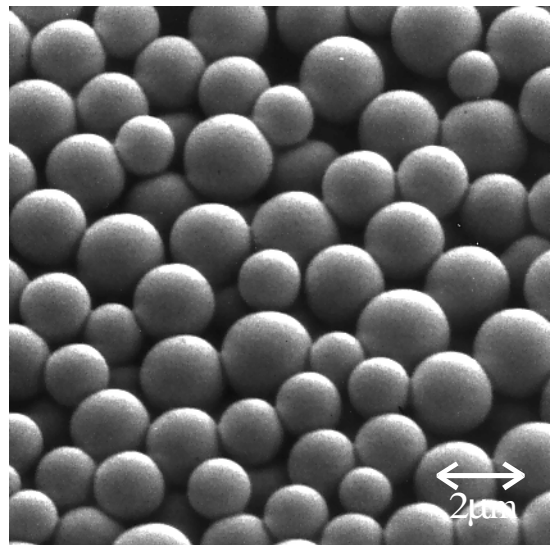
2103ADP in Butan, REM-Bild 6490 2.000x



2103ADP in Butan, REM-Bild 6491 5.000x



0803DM4 in Pentan, REM-Bild 6521 2.000x



0803DM4 in Pentan, REM-Bild 6522 5.000x

Abbildung 9.1: Vergleich der REM-Aufnahmen von in Butan bzw. Pentan hergestellten Dispersionen.

Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die mit Butan als kontinuierlicher Phase dargestellten Dispersionen zwar aus kugelförmigen Polymerpartikeln aufgebaut sind, diese jedoch stark verwachsene Agglomerate bilden. Bei Verwendung von Pentan entstand eine sehr einheitliche Dispersion, bei der die einzelnen Partikel nicht miteinander verwachsen sind. Diese Beobachtung kann mit dem Lösungsverhalten der Reaktionsmischungen erklärt werden. Sowohl in der Reaktionsmischung mit Butan als auch in der mit Pentan ist

Poly(styrol) unlöslich und der Dispergator löslich. Nach Initiierung mit sec-Butyllithium erfolgt die Heterogenisierung des Systems unter Ausbildung kleiner kugelförmiger Polymerpartikel, die nach außen von Dispergator vor Aggregation geschützt werden. Diese Kugeln sind in allen vier Aufnahmen zu sehen. Die Reaktion setzt sich fort, wobei die Reaktionsmischung an Styrol verarmt. Dies hat auf die Dispersion in Pentan keinen erkennbaren Einfluss. Im Falle von Butan verliert der Dispergator jedoch allmählich an Wirksamkeit, da dieser nur mit styrolhaltigem Butan attraktiv wechselwirken kann. Beim Unterschreiten einer kritischen Styrolkonzentration aggregiert das System unter Bildung der dargestellten Verflechtungen. Aus diesen Überlegungen heraus scheint Butan als kontinuierliche Phase – bei dieser Styrolkonzentration und diesem Dispergator – nicht geeignet zu sein. Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass auch die Probenpräparation, vor allem das Abdampfen des Butans aus der Reaktionsmischung, eine Zerstörung der Dispersion verursacht haben kann. Die Präparationsmethode wurde sorgfältig kontrolliert, führte jedoch reproduzierbar zu den abgebildeten Strukturen, womit der Einwand entkräftet wird. Es ist somit nicht gelungen, eine einheitliche und unverflochtene Dispersion in Butan darzustellen und diese zu untersuchen. In einigen Patenten wurden Ansprüche erhoben, auch Propan und Butan als kontinuierliche Phase einzusetzen. Die erhaltenen Ergebnisse weisen jedoch darauf hin, dass Butan nur bedingt geeignet zu sein scheint. Im Falle von Propan ist zu erwarten, dass die Eigenschaften als kontinuierliche Phase – entsprechend des Trends in der homologen Reihe – noch ungünstiger sind. Es ist daher zweifelhaft, dass die Inventoren in entsprechenden Experimenten Propan und Butan als kontinuierliche Phase bei der anionischen Dispersionspolymerisation von Styrol erfolgreich eingesetzt haben.

Das Fazit der Untersuchung ist, dass mit Butan als kontinuierlicher Phase Polymerdispersionen mittels anionischer Polymerisation dargestellt werden konnten, diese jedoch sehr uneinheitlich und stark aggregiert waren. Im Gegensatz dazu lieferte Pentan gleichmäßige Dispersionen. Auf weiterführende Untersuchungen von Butan als kontinuierliche Phase für die Darstellung von Copolymeren aus Styrol und Butadien wurde daher verzichtet. Alle weiteren Versuche blieben auf die Verwendung von Pentan beschränkt.

9.3.2 Halbkontinuierliche Homopolymerisation von Styrol

Die halbkontinuierliche Homopolymerisation von Styrol hatte die Erhöhung des Feststoffgehalts in der Dispersion zum Ziel. Das zu diesem Zweck gewählte Verfahren war nicht wirtschaftlich, aber in der Kleintechnikumsanlage umsetzbar. Die Untersuchung hatte nicht eine Verfahrensoptimierung zum Ziel. Vielmehr sollte eruiert werden, inwieweit sich der Feststoffgehalt der Dispersion erhöhen lässt, welche Eigenschaften die Reaktionsmischung dabei aufweist und wie der Einsatz des Dispergators zu erfolgen hat. Letzterem Punkt galt das Hauptaugenmerk. Dafür wurden die beiden Grenzfälle

1. Dispergator gleichmäßig auf vorgelegtes und nachdosiertes Styrol verteilt
2. Dispergator nur im vorgelegten Styrol, reines Styrol wird nachdosiert

untersucht. Bei Fall 2 wurde die Menge an Dispergator im vorgelegten Styrol variiert.

Eine wichtige Beobachtung war dabei, dass die Reaktion nach der dritten Styrolzugabe abbrach, wenn der Dispergator gleichmäßig auf das vorgelegte und nachdosierte Styrol (Fall 1) verteilt wurde. Dies war auf einen Eintrag von Verunreinigungen zurückzuführen, die zur Terminierung der anionischen Polymerisation führten. Da das Styrol den hohen Reinheitsanforderungen genügte und das Pentan, welches zur Verdünnung verwendet wurde, dem Reaktor entstammte, blieb nur der Dispergator als Quelle für Verunreinigungen. Dabei konnte der dem Dispergator zugesetzte Stabilisator (Irganox 1076, BASF AG) als Grund für die unerwünschte Abbruchreaktion ausgemacht werden. Der Stabilisator war jedoch notwendig, um eine lange Haltbarkeit des Dispergators zu gewährleisten. Unstabilisiertes Poly(butadien) reagiert vor allem unter Bildung von Netzwerken mit Luftsauerstoff, da es pro Monomereinheit eine Doppelbindung aufweist. Um dennoch Dispergator im Styrolzulauf einsetzen zu können, müsste der Dispergator vor dem Einsatz von derartigen Stabilisatoren und anderen Verunreinigungen befreit werden.

Fall 2 beschreibt die Möglichkeit, reines Styrol ohne Dispergator nachzudosieren (kein Eintrag von Verunreinigungen durch den Dispergator). Die im vorgelegten Dispergator enthaltenen Verunreinigungen werden bei Zugabe des sec-Butyllithiums austitriert, so dass ihre Anwesenheit zu Beginn der Reaktion keinen Einfluss auf den weiteren Verlauf der

Polymerisation hat. Es muss lediglich die für die Titration benötigte Menge an Butyllithium bei der Berechnung der Zielmolmasse des Polymers berücksichtigt werden.

In Kapitel 8.2.2.2 wurden die im vorgelegten Styrol eingestellten Konzentrationen an Dispergator mit 2,7 und 5,6% bei den durchgeführten Versuchen angegeben. Der erste Versuch wies mit 2,7% Dispergator im vorgelegten Styrol die gleiche Konzentration wie ein diskontinuierlicher Versuch auf. Daraus folgt, dass bei halbkontinuierlicher Zugabe von Styrol die Richtkonzentration von 2,5 bis 3% mitunter deutlich unterschritten wurde. Am Reaktionsende – nach der vierten Styrolzugabe – ergab sich ein Massenanteil an Dispergator im Poly(styrol) von 0,75%. Einerseits ist es unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten sinnvoll, die Masse an eingesetztem Dispergator aufgrund des hohen Preises gering zu halten, andererseits muss die Stabilität der Dispersion über alle Zugabestufen sichergestellt sein. Da sich bei dem Versuch (2,7% Dispergator im vorgelegten Styrol) nach der dritten Styrolzugabe erste Aggregate bildeten, war davon auszugehen, dass bei dem resultierenden Dispergatoranteil von 0,9% die für eine ausreichende Stabilisierung der Dispersion notwendige Menge an Dispergator (bezogen auf Styrol) unterschritten war. Bei der vierten Styrolzugabe sank der Anteil an Dispergator bezogen auf das Gesamtpolymer auf 0,75%, woraufhin sich der Anteil an Aggregaten deutlich erhöhte.

Durch Anhebung des Dispergatorgehalts im vorgelegten Styrol auf 5,6% sollte eine Aggregation im Verlauf der Reaktion verhindert werden. Der am Ende des Versuchs resultierende Massenanteil des Dispergators (bezogen auf das Gesamtpolymer) belief sich auf 1,6%. Die Dispersion wies über den gesamten Reaktionsverlauf keine Aggregation auf, womit das Untersuchungsziel erreicht war. Auf eine Optimierung wurde an dieser Stelle verzichtet.

Tabelle 9.1: Halbkontinuierliche Styrolpolymerisation 1101ADP. Vorlage 2,67% Dispergator – Zufuhr reinen Styrols.

Blocknummer	m(S) in g	M _n (theoretisch) in g/mol	M _n (gemessen) in g/mol	M _w /M _n	Gew.-% Dispergator	Abbildung
1 (vorgelegt)	54,6	18.000	18.000	1,03	2,67	9.2.1
2 (erste Zugabe)	91	30.000	29.800	1,06	1,62	9.2.2
3 (zweite Zugabe)	127,4	41.700	40.500	1,08	1,16	9.2.3
4 (dritte Zugabe)	163,8	52.100	52.200	1,09	0,91	9.2.4
5 (vierte Zugabe)	200,2	63.800	69.100 ¹ 55.700 ²	1,07 1,13	0,74	9.2.5

Tabelle 9.2: Halbkontinuierliche Styrolpolymerisation 0802ADP. Vorlage 5,59% Dispergator – Zufuhr reinen Styrols.

Blocknummer	m(S) in g	M _n (theoretisch) in g/mol	M _n (gemessen) in g/mol	M _w /M _n	Gew.-% Dispergator	Abbildung
1 (vorgelegt)	54,6	17.300	17.300	1,03	5,59	9.2.6
2 (erste Zugabe)	91	28.800	28.700	1,04	3,43	9.2.7
3 (zweite Zugabe)	127,4	40.200	40.000	1,05	2,47	9.2.8
4 (dritte Zugabe)	163,8	51.400	50.500	1,08	1,93	9.2.9
5 (vierte Zugabe)	200,2	61.700	62.600	1,05	1,59	9.2.10

Die Tabellen 9.1 und 9.2 geben eine Übersicht über die Entwicklung der Molmassen und Molmassenverteilung sowie über den Dispergatoranteil bezogen auf den aktuellen Polymergehalt. Die in den Tabellen angegebene theoretische Molmasse ergibt sich rechnerisch aus der vorherigen Molmasse unter Berücksichtigung der zugegebenen Styrolmenge (wird die Masse des Styrols um 60% erhöht, so muss sich auch die Molmasse um 60% erhöhen). In Tabelle 9.1, welche die Daten des Versuchs enthält, bei dem weniger Dispergator vorgelegt wurde, ist auffällig, dass bei der letzten Reaktionsstufe zwei verschiedene Polymere aus dem Reaktor entnommen werden konnten. Das aggregierte Material wies eine wesentlich niedrigere Molmasse bei einem höheren Dispersionsindex

¹ feinpulvriges Material

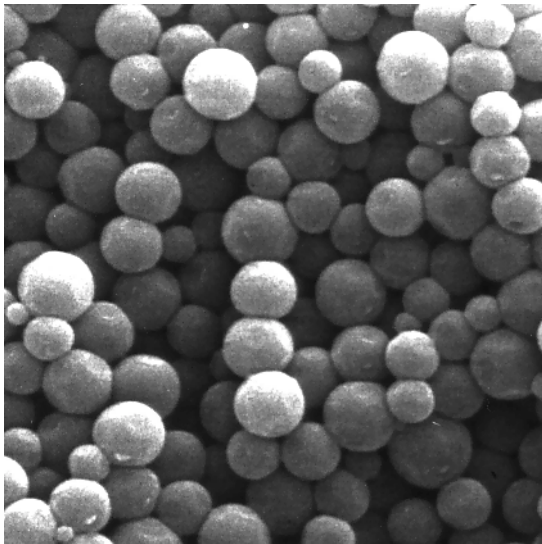
² aggregiertes Material

auf als das nicht aggregierte Material. Die für diese Stufe theoretisch berechnete Molmasse lag zwischen den beiden gemessenen Werten.

Der Versuch mit der höheren Dispergatorkonzentration in der Vorlage weist keine Unregelmäßigkeiten bezüglich der Molmassen auf. Die maximale Abweichung zwischen theoretischer und gemessener Molmasse beträgt 2%. Die Dispersionsindices sind niedriger als bei dem zuvor beschriebenen Versuch.

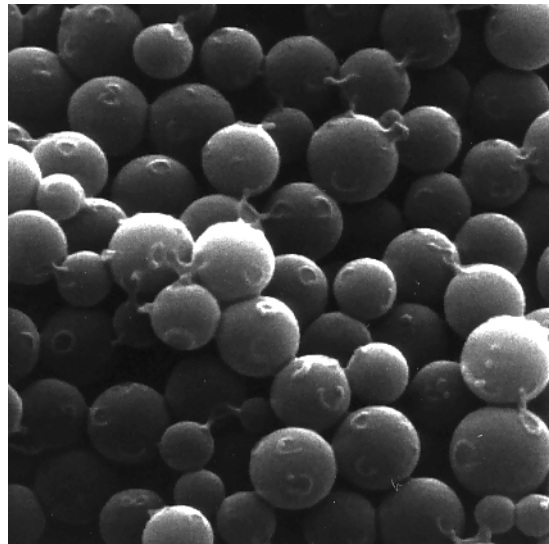
In den Abbildung 9.2.1 bis 9.2.10 werden die REM-Aufnahmen der einzelnen Zugabestufen bei 5.000-facher Vergrößerung beider Versuche gegenübergestellt.

Serie 1101ADP

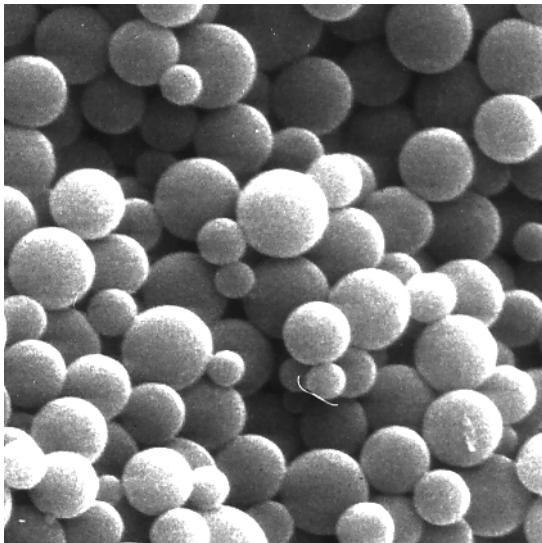


9.2.1: 1101ADP1. Erste Reaktionsstufe, nur vorgelegtes Styrol. Feststoffanteil 15%.

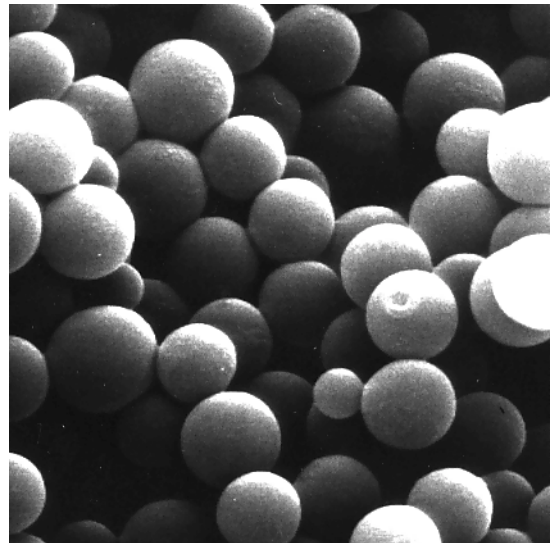
Serie 0802ADP



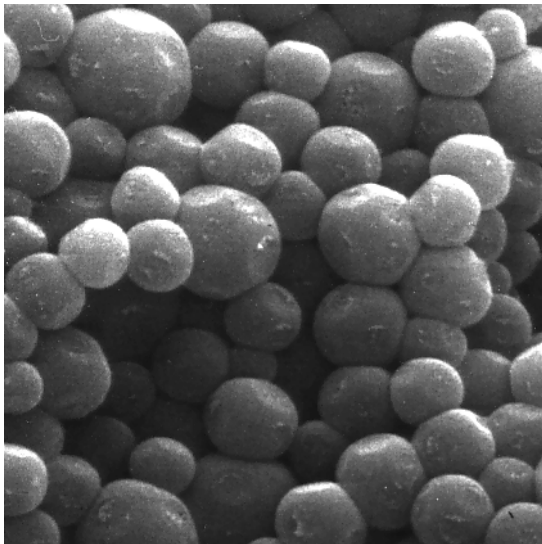
9.2.6: 0802ADP1. Erste Reaktionsstufe, nur vorgelegtes Styrol. Feststoffanteil 15%. Auf den Partikeln befinden sich Erhebungen, die wahrscheinlich auf überschüssigen Dispergator zurückgeführt werden können.



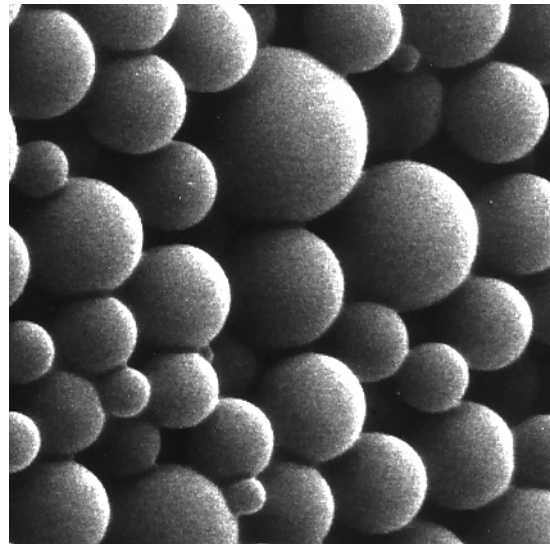
9.2.2: 1101ADP2. Zweite Reaktionsstufe nach der ersten Styrolzugabe. Feststoffanteil 22,7%



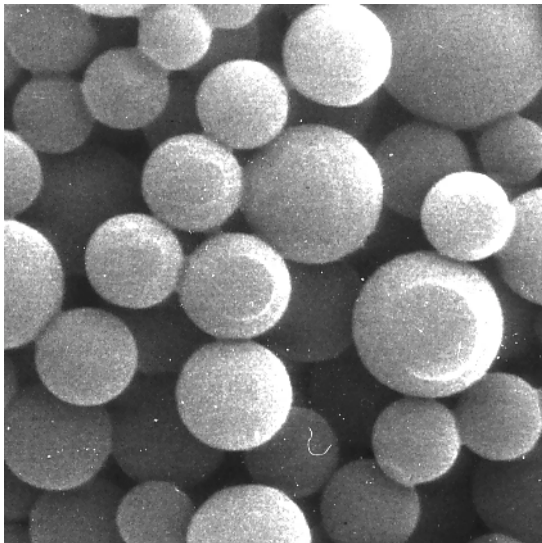
9.2.7: 0802ADP2. Zweite Reaktionsstufe nach der ersten Styrolzugabe. Feststoffanteil 22,7%



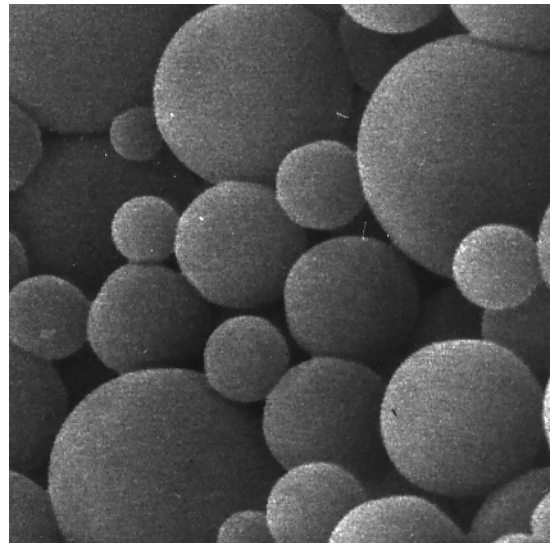
9.2.3: 1101ADP3. Dritte Reaktionsstufe nach der zweiten Styrolzugabe. Die Partikeloberflächen weisen Vertiefungen auf und sind dicht zusammengepackt. Erste Aggregationsanzeichen. Feststoffanteil 29,1%.



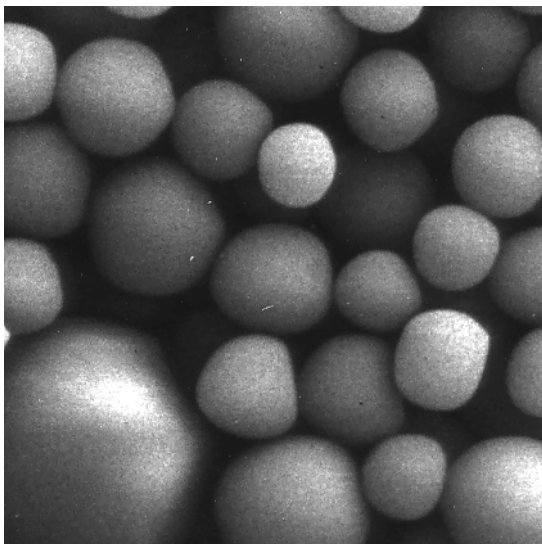
9.2.8: 0802ADP3. Dritte Reaktionsstufe nach der zweiten Styrolzugabe. Keine Aggregationsanzeichen erkennbar. Feststoffanteil 29,1%.



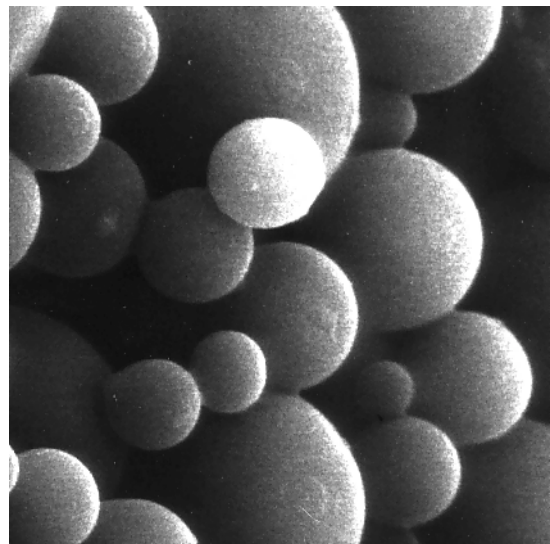
9.2.4: 1101ADP4. Vierte Reaktionsstufe nach der dritten Styrolzugabe. Im Reaktor waren erste Aggregate erkennbar. Die Aufnahme macht deutlich, dass die Polymerkugeln zusammenwachsen. Feststoffanteil 34,6%.



9.2.9: 0802ADP4. Vierte Reaktionsstufe nach der dritten Styrolzugabe. Im Reaktor konnten noch keine Aggregate ausgemacht werden. Die Aufnahmen zeigen, dass die Größenverteilung der Partikel steigt. Feststoffanteil 34,6%.



9.2.5: 1101ADP5. Fünfte Reaktionsstufe nach der vierten Styrolzugabe. Im Reaktor befanden sich sehr große Aggregate (einige Zentimeter lang). Für die Aufnahme wurde in der Pentanphase dispergiertes Material verwendet. Feststoffanteil 39,2%.



9.2.10: 0802ADP5. Fünfte Reaktionsstufe nach der vierten Styrolzugabe. Es waren keine Aggregate im Reaktor detektierbar. Die Aufnahme deutet auf erste Aggregationserscheinungen hin. Feststoffanteil 39,2%.

Abbildung 9.2.1 bis 10: Gegenüberstellung der REM-Aufnahmen der Versuche 1101ADP und 0802ADP für die jeweiligen Zugabestufen mit Kurzbeschreibung. Alle Bilder sind mit 5.000facher Vergrößerung aufgenommen ($12\text{mm} = 2\mu\text{m}$).

Die Abbildungen 9.2.1 bis 9.2.10 machen den Reaktionsverlauf deutlich. Bei beiden Versuchsreihen ist die Größenzunahme der Partikel erkennbar. Bei Versuch 1101ADP zeigt sich, dass die vorgelegte Menge an Dispergator bereits nach der 3. Reaktionsstufe nicht mehr ausreicht, um die Dispersion vor Aggregation zu schützen. Das Material, welches nach der 4. Reaktionsstufe dem System als Probe entnommen werden konnte (große Aggregate waren nicht zugänglich), zeigte deutlich zusammengewachsene Partikel. Die Probe nach der 5. Reaktionsstufe weist deformierte, aber nicht aggregierte Partikel auf. Es ist allerdings zu beachten, dass sehr viel Material im Reaktor verklumpt vorlag. Dargestellt ist von der 5. Reaktionsstufe das Material, welches sich noch in der Pentanphase dispergiert befand.

Nach der 1. Stufe des Reaktionsverlaufs der Serie 0802ADP zeigte sich deutlich, dass der hohe Überschuss an Dispergator Ablagerungen auf den Polymerteilchen bildete. Erst nach der 2. Reaktionsstufe waren diese Ablagerungen verschwunden. Beim letzten Bild der 5. Reaktionsstufe ergaben sich erste Anzeichen für eine Aggregation. Allerdings konnten zu diesem Zeitpunkt keinerlei Ablagerungen in der Reaktionsmischung festgestellt werden. Allgemein wurden die Dispersionen immer uneinheitlicher. Dieser Umstand kann entweder auf ein unterschiedlich starkes Wachsen der einzelnen Partikel oder auf Agglomerisationsvorgänge – bei denen aus mehreren Partikeln einer entsteht – zurückgeführt werden. Ungleiches Partikelwachstum könnte durch Abbruch der "lebenden" wachstumsaktiven Kettenenden eines Teils der Partikel hervorgerufen werden. Dieser Abbruch hätte zu einer deutlichen Verbreiterung der Molmassenverteilung geführt, die jedoch nicht beobachtet wurde.

Bezüglich der Agglomerisationsvorgänge ist es unwahrscheinlich, dass die Reaktionsmischung aufgrund der durch den Styrolgehalt erhöhten Lösungsfähigkeit zum Aufweichen und Agglomerieren der Poly(styrol)partikel geführt hat. Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung war so gewählt, dass der Styrolgehalt unter dem aus dem Phasendiagramm von Poly(styrol)/Styrol/Pentan bestimmten Grenzwert lag. Denkbar ist jedoch das Ablösen des Dispergators von der Partikeloberfläche, womit der Schutz der Dispersion aufgehoben war und es daher zur Verschmelzung von Partikeln kommen konnte. Die Molmasse des verankernden Poly(styrol)blocks entsprach zwar der in der Literatur angegebenen Verschlaufungsmolmasse, diese gewährleistet jedoch noch keine zuverlässige Verhakung der Polymerketten. Es ist davon auszugehen, dass erst bei deutlich höheren Molmassen des Poly(styrol)blocks ein Ablösen des Dispergators von der

Partikeloberfläche ausgeschlossen werden kann. Zu bedenken ist allerdings die mit steigender Molmasse des verankernden Poly(styrol)blocks einhergehende reduzierte Löslichkeit des Dispergators im Reaktionssystem.

Die am Ende der Reaktionen erzielten Feststoffgehalte lagen bei ca. 40%. Auch bei diesen hohen Konzentrationen waren die Dispersionen leicht rührbar, setzten sich jedoch nach Ausschalten der Rührung nur sehr langsam ab. Daher war bei 40% Feststoffanteil die obere Leistungsgrenze der verwendeten Kleintechnikumsanlage erreicht, da die Sedimentation für die Trennung der flüssigen von der festen Phase notwendig war. Während sich die Dispersion nach der ersten Stufe innerhalb von 20 Minuten vollständig absetzte, so dass das Pentan abgehebert werden konnte, dauerte der Vorgang bei einem Feststoffgehalt von 40% viele Stunden. Die Sedimentation scheidet somit bei der Auslegung technischer Produktionsanlagen für die halbkontinuierliche Dispersionspolymerisation aus. Durch den Einsatz der Zentrifugation war eine Phasenseparation weiterhin möglich; diese konnte jedoch nicht mit der verwendeten Anlage kombiniert werden, stellt aber für technische Anwendungen eine Alternative dar.

Eine weitere Schwierigkeit, die die Kleintechnikumsanlage bedingte, war die starre Position des Heberrohres, mit dessen Hilfe das Pentan nach der Sedimentation aus dem Reaktor in die Styrolbürette befördert wurde. Auch nach langer Sedimentationszeit war die Polymerschicht so hoch, dass die Öffnung des Heberrohres in die Dispersion eintauchte. Folglich wäre bei Abnahme von Pentan Poly(styrol) mitgerissen und in die Styrolbürette transportiert worden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch untersucht, welche Auswirkung die Zugabe reinen Styrols, das nicht mit Pentan verdünnt wurde, zu der Reaktionsmischung hat. Die an der Eingabestelle hohe Konzentration von Styrol führte zum Verkleben der Dispersion, so dass sich große Aggregate bildeten. Auch die Steigerung der Rührgeschwindigkeit und das Verlangsamen der Zugabe von Styrol konnten die Bildung großer Aggregate nicht verhindern.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Konzept der halbkontinuierlichen Homopolymerisation von Styrol bei der anionischen Dispersionspolymerisation zur Erzielung von Dispersionen mit hohen Feststoffgehalten umsetzbar ist. Die Zugabe des Styrols hat dabei mit Alkan verdünnt zu erfolgen, damit an der Eingabestelle keine hohen

Styrolkonzentrationen auftreten, die das Aggregieren der Dispersion bedingen. Die Menge an Dispergator ist so zu wählen, dass auch am Ende der halbkontinuierlichen Reaktion ein Dispergatoranteil von mehr als einem Prozent resultiert. Die Zugabe des Dispergators über das nachdosierte Styrol ist ungünstig, wenn dieser nicht zuvor von sämtlichen Verunreinigungen befreit wird. Besser ist die Zugabe von Dispergator zum vorgelegten Styrol, wobei der Einfluss der Verunreinigungen auf die Zielmolmasse des Polymers neben dem Dispergatorgehalt des Polymerisats zu berücksichtigen ist. Auch ein Feststoffanteil von mehr als 40% ergab eine leicht bewegliche Dispersion, während entsprechende Polymerlösungen hohe Viskositäten aufweisen.

Die erhaltenen Ergebnisse erweitern das bisherige in Patenten und Publikationen veröffentlichte Wissen. Es wurde bisher nicht diskutiert, dass die Zugabe von Styrol bei der halbkontinuierlichen anionischen Dispersionspolymerisation verdünnt zu erfolgen hat. Diese Arbeit hat jedoch gezeigt, dass das Verdünnen des Styrols mit dem als kontinuierliche Phase verwendeten Alkans wesentlich für das Vermeiden von Agglomerationen bei der Zufuhr von Styrol zur Dispersion ist. Darüber hinaus konnte dieses Erkenntnis quantifiziert werden, womit zukünftig geeignete Zulaufzusammensetzungen vorhergesagt werden können.

9.3.3 Synthese von Di- und Triblockcopolymeren aus Styrol und Butadien durch sukzessiven Blockaufbau

Durch sukzessiven Aufbau dargestellte Di- und Triblockcopolymere werden hier zusammen diskutiert, da sie sich bezüglich der Darstellung der ersten beiden Blöcke nicht voneinander unterscheiden. Im Falle der Triblockcopolymere wird zusätzlich auf die Styrolzugabe für den dritten Block eingegangen.

Die Synthese beginnt mit der Darstellung des ersten Poly(styrol)blocks. Nach vollständiger Umsetzung des Monomers wird in die Dispersion die gewünschte Menge an Butadien eingespeist, woraufhin sich die Reaktionsmischung sehr schnell entfärbt, da Poly(butadien)ylanionen (farblos) gebildet werden. Während bei der Zugabe reinen, nicht mit Alkan verdünnten Styrols an der Eintropfstelle eine erhöhte Styrolkonzentration die Aggregation der Polymerpartikel bedingt, konnte bei Butadien dieses Verhalten im untersuchten Zusammensetzungsbereich (bis zu 27 Vol.-%) nicht beobachtet werden. Dieser Umstand vereinfachte das Verfahren, da das Butadien direkt nach der Trocknung in

den Reaktor gepresst werden konnte, ohne dass zuvor Pentan für die Verdünnung des Butadiens aus dem Reaktionssystem entnommen werden musste.

Die bei 45°C sehr langsame Polymerisation des Butadiens wurde verfolgt, indem während der Reaktion Proben aus dem System entnommen wurden. Ferner erfolgte über die Gesamtdauer der Polymerisation die Aufnahme von Ramanspektren, die *online* analysiert wurden und in Kapitel 10.2 diskutiert werden. Die visuelle Beobachtung der Reaktionsmischung durch die transparente Reaktorwand spielte ebenfalls eine wichtige Rolle, da so am zuverlässigsten die Agglomeration der Reaktionsmischung beobachtet werden konnte. Die Agglomeration ist nicht auf die Vergrößerung der Partikeloberfläche (höherer Dispergatorbedarf) bei der Polymerisation von Butadien zurückzuführen, sondern auf die durch das in den Feststoff eingebaute Poly(butadien) geänderten Eigenschaften der Dispersion. Eine eingehende Betrachtung dieses Vorgangs befindet sich in Kapitel 11.3.

Bei kontrollierter Agglomeration der Polymerpartikel waren teilweise einheitliche Dispersionen zugänglich, die Teilchengrößen von 2 bis 3 mm aufwiesen. Diese Teilchen waren allerdings nicht rund, setzen sich aber beim Ausschalten der Rührung sehr schnell am Boden des Reaktors ab. Wurde der Einbau an Butadien fortgeführt, löste sich die Dispersion nach vollständigem Verkleben zu einer kleisterartigen Masse auf.

Tabelle 9.3 fasst die wichtigsten Daten der Diblockcopolymere zusammen. Aus den Angaben geht hervor, dass auch bei Molmassen von mehr als 100.000 g/mol enge Verteilungen zugänglich waren. Daraus folgt, dass die Trocknungsapparatur Butadien mit sehr hoher Reinheit hervorbringt.

Tabelle 9.3: Zusammenfassung der Diblockcopolymerdaten

Versuch	Poly(styrol)block		Gesamtpolymerdaten				
	$M_n(\text{PS})$ in g/mol	M_w/M_n	M_n in g/mol	M_w/M_n	$M_n(\text{PB})$ in g/mol	Gew.-% Styrol	Gew.-% Butadien
0710ADP	22.000	1,02	25.400	1,06	3.400	86,7	13,3
2809ADP	24.400	1,04	26.900	1,04	2.500	90,8	9,2
1910ADP	37.200	1,05	50.200	1,03	13.000	74,1	25,9
2810ADP	54.800	1,03	60.800	1,04	6.000	90,1	9,9
0411ADP	100.200	1,04	114.000	1,06	13.800	87,9	12,1

Nach vollständigem Umsatz an Butadien, der mittels GC überprüft wurde, erfolgte bei der Darstellung der Diblockcopolymere der Abbruch mit Methanol und im Falle der Triblockcopolymere die Zugabe von Styrol. Beim Abbruch mit Methanol konnte bei beginnender Agglomeration beobachtet werden, dass sich die aggregierten Teilchen wieder voneinander trennten. Diese Beobachtung spielt eine wesentliche Rolle bei der Klärung des Agglomerationsvorgangs (siehe Kapitel 11.3).

Die Styrolzugabe für den dritten Block bei der Darstellung der Triblockcopolymere führte nicht spontan zu einer erneuten Orangefärbung der Dispersion, obwohl mit dem GC kein Butadien mehr nachweisbar war. Erst nach einigen Minuten trat die ursprüngliche Färbung der Poly(styryl)anionen wieder zum Vorschein. Die zeitliche Verzögerung kann damit erklärt werden, dass zum einen geringe Mengen an Butadien im System vorhanden waren, zum anderen der Kreuzschritt – Einbau von Styrol in eine Poly(butadienyl)lithium-endgruppe – sehr langsam vollzogen wurde.

Tabelle 9.4: Zusammenfassung der Triblockcopolymerdaten (sukzessiver Aufbau)

Versuch	1. Block		2. Block	3. Block	Gesamtpolymerdaten		
	$M_n(\text{PS})$ in g/mol	M_w/M_n	$M_n(\text{PB})$ in g/mol	$M_n(\text{PS})$ in g/mol	M_n in g/mol	M_w/M_n	Gew.-% Butadien
1410ADP	26700	1,04	4600	9400	40.700	1,05	11,4
1110ADP	23700	1,03	6200	13800	43.700	1,06	14,2

Aus Tabelle 9.4 geht hervor, dass es gelungen ist, engverteilte Triblockcopolymere herzustellen. Die Molmassen liegen allerdings mit ca. 40.000 g/mol noch weit unter technisch interessanten Werten.

Es bleibt festzuhalten, dass mit der anionischen Dispersionspolymerisation engverteilte Di- und Triblockcopolymere durch sukzessiven Aufbau zugänglich sind. Für den Anteil an Butadien gibt es eine Höchstgrenze, die in Kapitel 11.4 ermittelt und diskutiert wird. Während die Polymerisation von Styrol auch bei 45°C mit hoher Geschwindigkeit abläuft, ist die Reaktion mit Butadien äußerst langsam. Daher wird bei der Darstellung der Triblockcopolymere unter Ausnutzung der Reaktionskinetik die Temperatur nach der Butadienzugabe auf 60°C erhöht.

9.3.4 Synthese von Triblockcopolymeren unter Ausnutzung der Copolymerisationskinetik von Styrol und Butadien

Alle bisher vorgestellten Versuche begannen mit der Polymerisation von Styrol bis zum vollständigen Umsatz, woraufhin die Reaktion entweder abgebrochen (diskontinuierliche Darstellung von Homopoly(styrol)) oder durch Zugabe von weiterem Styrol (halbkontinuierliche Homopolymerisation von Styrol) bzw. Butadien (Darstellung von Triblockcopolymeren) fortgeführt wurde. An mehreren Stellen dieser Arbeit wurde bereits auf die besondere Kinetik der Styrol-Butadien-Copolymerisation hingewiesen, die zur Folge hat, dass in einer Mischung aus Styrol und Butadien in einem unpolaren Medium bei der anionischen Polymerisation zunächst das Butadien und erst dann das Styrol polymerisiert. Verfahrenstechnisch konnte dieser Umstand ausgenutzt werden, indem das zu Beginn vorgelegte Styrol nicht wie vorher bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert wurde. Die Butadieneinspeisung erfolgte bereits bei einem Umsatz von 50%, woraufhin sich ein Poly(butadien)block an den Poly(styrol)block anfügte. Nachdem das Butadien verbraucht worden war, bildete sich der zweite Poly(styrol)block. Das genaue Ermitteln des Zeitpunktes, bei dem ein Umsatz von 50% erreicht war, wurde durch eine Online-Analytik ermöglicht, wie sie mit der Ramanspektroskopie zur Verfügung stand.

Die vorgelegte Reaktionsmischung aus Styrol, Pentan und Dispergator wurde mit sec-Butyllithium initiiert. Nach Phasenseparation wurde die Aufnahme der Ramanspektren gestartet. Ein Programm, das zur Steuerung des Spektrometers eingesetzt wurde, berechnete aus den Spektren den aktuellen Umsatz an Styrol. Nachdem laut Ramananalytik die Hälfte des Styrols polymerisiert worden war, wurde Butadien in den Reaktor gepresst, woraufhin sich die Dispersion sehr schnell entfärbte. Eine genommene Probe lieferte einerseits Informationen über den Reststyrolgehalt sowie die eingespeiste Butadienmenge (über GC), andererseits konnte mittels GPC die Molmasse des ersten Blocks bestimmt werden. In Tabelle 9.5 befinden sich die mittels GPC bestimmten Molmassen des Styrolblocks, die Molmassen des Gesamtpolymers und die ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmten Zusammensetzungen der Polymere.

Tabelle 9.5: Polymerdaten

Versuch	Styrolblock		Gesamtpolymer		¹ H-NMR-Daten	
	M _n (PS) in g/mol	M _w /M _n	M _n in g/mol	M _w /M _n	Gew.-% Styrol	Gew.-% Butadien
1211ADP	38400	1,05	77700	1,08	88,1	11,9
2202ADP	40400	1,06	79100	1,10	91,7	8,3
1611ADP	52500	1,03	90300	1,05	93,7	6,3
1811ADP	50200	1,05	103500	1,11	81,9	18,1
2411ADP	51800	1,04	167400	1,24	73,2	26,8
3011ADP	79100	1,22	183600	1,34	92,1	7,9

Für die weitere Reaktionsverfolgung wurde ebenfalls die Ramanspektroskopie eingesetzt, allerdings war es nicht möglich, mittels des Steuerprogramms den Umsatz an Butadien zu berechnen und graphisch darzustellen. Von besonderem Interesse war der Zeitpunkt, von dem an das Butadien vollständig verbraucht war und die Bildung des dritten Blocks begann. Neben der gaschromatographischen Analyse der in zeitlichen Abständen aus dem System entnommenen Proben waren der Farbumschlag der Reaktionsmischung von farblos nach gelb-orange sowie ein plötzlicher Temperaturanstieg ein deutliches Signal für den vollständigen Umsatz an Butadien. Abbildung 9.3 zeigt einen exemplarischen, gaschromatographisch ermittelten Konzentrations-Zeit-Verlauf von Styrol und Butadien und Abbildung 9.4 einen typischen Temperatur-Zeit-Verlauf.

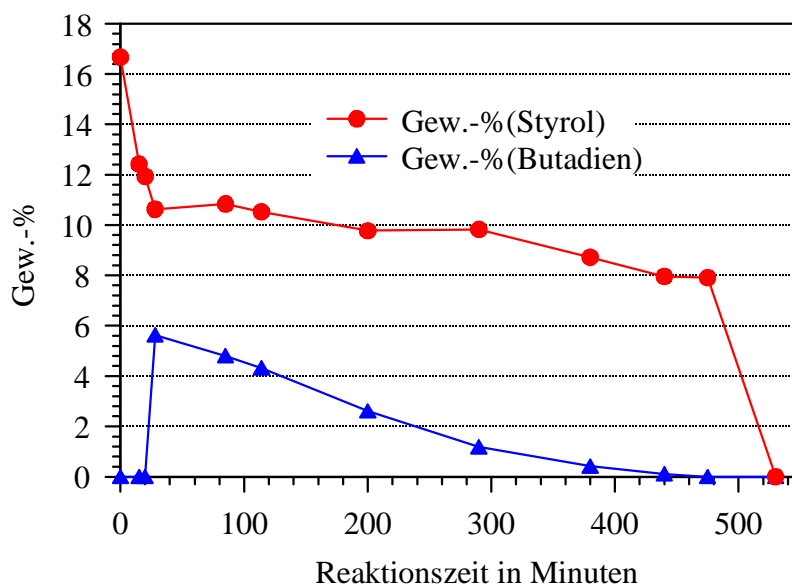


Abbildung 9.3: Exemplarischer, gaschromatographisch ermittelter Konzentrations-Zeit-Verlauf für Styrol und Butadien

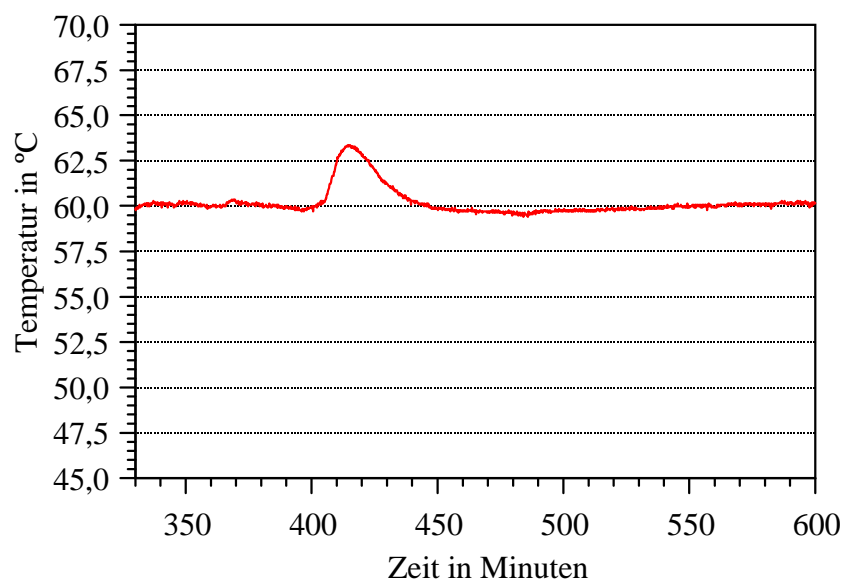


Abbildung 9.4: Exemplarischer Ausschnitt aus einem Temperatur-Zeit-Verlauf

Es konnte festgestellt werden, dass nach dem Absinken der Butadienkonzentration auf weniger als 0,05% innerhalb weniger Minuten besagter Farbumschlag auftrat und die Temperatur in kurzer Zeit um ca. 3°C im Reaktor anstieg. Dieser Anstieg war auf die wesentlich höhere Homopolymerisationsgeschwindigkeit von Styrol im Vergleich zu Butadien zurückzuführen. Die bei der Reaktion frei gewordene Wärme konnte nicht schnell genug abgeführt werden und führte zur Aufheizung der Reaktionsmischung.

In Tabelle 9.6 sind die Polymerdaten der synthetisierten Triblockcopolymere zusammengefasst. Während die Molmassen für den ersten Block und das Gesamtpolymer direkt mittels GPC zugänglich waren, mussten die Werte für den 2. (Mittelblock) und 3. Block berechnet werden. Die Dispersionsindices liegen zum Teil wesentlich höher als die der Diblockcopolymere (Kapitel 9.3.3).

Es besteht die Möglichkeit, dass die hohen Indices durch den zeitversetzten Polymerisationsstart des Styrols für den dritten Block verursacht werden. Der Start ist deshalb zeitversetzt, weil ein Teil der Anionen noch als Poly(butadienyl)lithium vorliegt (welches sehr langsam mit Styrol reagiert), während ein anderer Teil schon zum Poly(styryl)lithium umgesetzt wurde. Dieses Poly(styryl)lithium reagiert sehr schnell mit Styrol, womit die Polymerketten mit einer Poly(styryl)-Endgruppe wachsen, während die anderen unverändert vorliegen, bis auch diese den langsamen Kreuzschritt vollzogen haben. Ein anderer Erklärungsansatz geht von einer ungleichen Verteilung des Butadiens

auf die Polymerpartikel aus. Die Partikel, die frei von Butadien sind, polymerisieren bereits Styrol, während die mit Butadien dieses zunächst umsetzen müssen.

Des Weiteren ist anzunehmen, dass Diffusionseffekte einen Beitrag zur Verbreiterung der Molmassenverteilung liefern. Je tiefer die wachstumsaktiven Zentren innerhalb des Polymers liegen (siehe Kapitel 11.2), desto weiter ist der Weg, den das Monomer aus der Hauptphase zurücklegen muss, um in die Kette eingebaut zu werden. Dieser Effekt sollte dann besonders hervortreten, wenn die Dispersion agglomeriert und die Partikel wachsen. Wahrscheinlich sind alle drei beschriebenen Mechanismen für die beobachtete verbreiterte Molmassenverteilung verantwortlich.

Tabelle 9.6: GPC-Daten der Triblockcopolymere

Versuch	1. Block		2. Block	3. Block	Gesamtpolymer	
	$M_n(\text{PS})$ in g/mol	M_w/M_n	$M_n(\text{PB})$ in g/mol	$M_n(\text{PS})$ in g/mol	M_n in g/mol	M_w/M_n
1211ADP	38.400	1,05	9.200	30.100	77.700	1,08
2202ADP	40.400	1,06	6.600	32.100	79.100	1,10
1611ADP	52.500	1,03	5.700	32.100	90.300	1,05
1811ADP	50.200	1,05	18.700	34.600	103.500	1,11
2411ADP	51.800	1,04	44.900	70.700	167.400	1,24
3011ADP	79.100	1,22	14.500	90.000	183.600	1,34

Aus den in Tabelle 9.6 angegebenen Längen für den ersten und dritten Poly(styrol)block kann der tatsächliche Umsatz an Styrol berechnet werden, der bei Zugabe des Butadiens in der Reaktionsmischung erreicht war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.7 aufgeführt.

Tabelle 9.7: Ermittlung des Styrolumsatzes am Zugabezeitpunkt

Versuch	1. Block	3. Block	Umsatz bei Butadien- Zugabe
	$M_n(\text{PS})$ in g/mol	$M_n(\text{PS})$ in g/mol	
1211ADP	38.400	30.100	56,1%
2202ADP	40.400	32.100	55,7%
1611ADP	52.500	32.100	62,1%
1811ADP	50.200	34.600	59,2%
2411ADP	51.800	70.700	42,3%
3011ADP	79.100	90.000	46,8%

Die realisierten Umsatzwerte lagen zwischen 42 und 62%. Daraus folgt, dass die Ramanspektroskopie hinreichend schnell und zuverlässig war. Die Abweichungen von den angestrebten 50% Umsatz können zum einen durch Messfehler bei der Berechnung des Umsatzes aus den Ramanspektren und zum anderen durch zeitliche Verzögerungen zwischen der Anzeige des Umsatzwertes bis zur Einspeisung des Butadiens verursacht worden sein. Außerdem ist der vom Messrechner angezeigte Umsatzwert ein Mittelwert der Messdauer und liegt somit zwangsläufig unter dem tatsächlichen Wert.

Es wurde versucht, bei einem Styrolumsatz von 50% die Eingabe des Butadiens vorzunehmen, woraus folgt, dass die Synthese symmetrischer Triblockcopolymere angestrebt wurde. Über den Umsatz am Zugabezeitpunkt konnte also das Blocklängenverhältnis eingestellt werden. Da jedoch auch eine endliche Menge an Styrol in den Poly(butadien)mittelblock eingebaut wird, ist nicht davon auszugehen, dass die Polymere symmetrisch gewesen wären, wenn die Butadienzugabe tatsächlich bei 50% Umsatz erfolgt wäre. Vielmehr ist zu erwarten, dass der Styrolgehalt des Mittelblocks ab der Zugabe des Butadiens kontinuierlich zunahm, bis schließlich der letzte Styrolblock gebildet wurde. Eine entsprechende Untersuchung steht noch aus.

Zusammenfassend lässt sich die Eignung des angewendeten Verfahrens zur Darstellung von Triblockcopolymeren feststellen. Von großer Wichtigkeit ist dabei eine Onlineanalytik, die jederzeit Informationen über die Zusammensetzung des aktuellen Reaktionsgemisches liefert. Bei dieser Art der Copolymerisation stehen zudem die visuelle

Beobachtung und die Temperaturmessung für die Reaktionskontrolle zur Verfügung, ohne dass in das System eingegriffen werden muss. Unberücksichtigt blieb bisher, wo das Verfahren an die Grenze stößt, die durch den maximal möglichen Anteil an Butadien im Polymer vorgegeben wird. Die Behandlung dieser Thematik erfolgt in Kapitel 11.4.

10 Ramanauswertung

In Kapitel 6.7 wurde bereits die Wichtigkeit einer Online-Analytik für die Prozesskontrolle hervorgehoben. Im Rahmen dieser Arbeit war es von besonderem Interesse, die Ramanspektroskopie auf ihre Eignung als Analytik für dispersive Medien zu prüfen. Neben der passiven Verfolgung der Reaktionen durch die Anzeige von Umsatz-Zeit-Verläufen sollte auch auf Basis der angezeigten aktuellen Umsätze steuernd in das System eingegriffen werden. Während die Ramanspektroskopie im Falle der dis- und halbkontinuierlichen Homopolymerisation von Styrol sowie der sukzessiven Di- und Triblockdarstellung bei der Styrol-Butadien-Copolymerisation nur für die Reaktionsverfolgung eingesetzt wurde, dienten die ermittelten Daten bei der Synthese der nicht blockweise aufgebauten Triblockcopolymere auch der Prozesssteuerung, da bei einem Umsatz von 50% an Styrol das Butadien in den Reaktor eingegeben werden musste. Wie in Kapitel 6.7.1 diskutiert, wurde der Ramanspektroskopie gegenüber NIR- und MIR-Spektroskopie der Vorzug gegeben, da zum einen kein Eingriff in das Reaktionssystem notwendig war und zum anderen auf umfangreiche Kalibrationen verzichtet werden konnte. Verfolgt werden sollte die Intensität der Doppelbindungsbanden von Styrol und Butadien in Abhängigkeit von der Zeit. Dabei wurde für die Auswertung der in dieser Arbeit dargestellten Spektren vereinfachend Proportionalität zwischen der Intensität eines Signals und der Konzentration der entsprechenden Bindung angenommen. Verglichen mit NIR bot Raman den Vorteil, dass unmittelbar die Konzentration der an der Polymerisation beteiligten Doppelbindung durch das Verfolgen der ihr zugehörigen Bande bestimmt werden konnte. Die Fehler, die bei Annahme von Linearität gemacht wurden, werden toleriert, da Ziel dieser Arbeit nicht eine Optimierung der Spektrenauswertung, sondern die generelle Prüfung der Ramanspektroskopie bezüglich ihrer Eignung bei der Prozesskontrolle der anionischen Dispersions(co)polymerisation war. Die Resultate haben daher zunächst nur richtungsweisenden Charakter.

Im folgenden Abschnitt wird die Problematik des Phasenumschlags diskutiert, bevor dann exemplarische, zeitabhängige Verläufe von Signalintensität, Konzentration und/oder Umsatz vorgestellt werden. Nach einer Diskussion der Laserproblematik wird das Kapitel mit einem Ausblick für die Ramanspektroskopie in Hinblick auf den technischen Einsatz bei der Prozesskontrolle abgeschlossen.

10.1 Problematik des Phasenumschlags

Die größte Herausforderung für den Aufbau einer Prozesskontrolle war der während der Reaktion erfolgende Phasenumschlag von einem homogenen Reaktionssystem zu einer heterogenen Polymerdispersion. Die Analytik musste somit sowohl im homogenen Startbereich als auch nach der Heterogenisierung zuverlässige Daten liefern.

Dafür war es notwendig, den Fokus des Lasers so auszurichten, dass dieser unmittelbar hinter der Reaktorwand lag (ca. ein zehntel Millimeter). Bei Verlagerung des Fokuses in Richtung Reaktionsmischung wäre die Qualität der in der homogenen Mischung gemessenen Spektren nahezu unverändert geblieben, während aufgrund hoher Streuverluste bei einer Dispersion kaum Ramanlicht detektierbar gewesen wäre. Aus dem Umstand, dass der Fokus so dicht hinter der Wand liegen musste, folgte die Notwendigkeit, Abscheidungen aus der Polymerdispersion zu vermeiden. Die getroffenen Maßnahmen wurden in Kapitel 6.7.5 beschrieben.

Die Ausrichtung des Laserfokuses erlaubte zwar die Messung von Ramanspektren einer dispersen Reaktionsmischung, allerdings reduzierten die Streuverluste die Spektrintensität. Folglich konnte hier nicht unmittelbar die Intensität der Doppelbindungsbande in die Styrolkonzentration umgerechnet werden; vielmehr war eine Referenz nötig, deren Signal sich bei der Ausfällung in gleichem Umfang abschwächt wie die Doppelbindungsbande, jedoch während der Polymerisation unverändert bleibt. Als in diesem Zusammenhang geeignet schien die Ring-„Atmungsmode“ bei 1001 cm^{-1} .

Die Annahme völliger Unabhängigkeit der Bande von der Polymerisation ist jedoch nur bedingt zulässig, da sich während der Reaktion sowohl die intra- als auch die intermolekulare chemische Umgebung des aromatischen Ringes ändert und dies Einfluss auf Lage und Intensität der zugehörigen Ramanbanden haben kann.

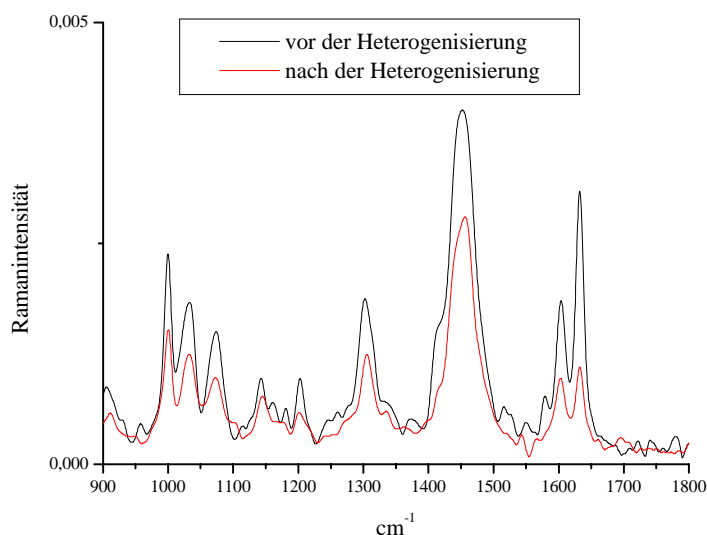
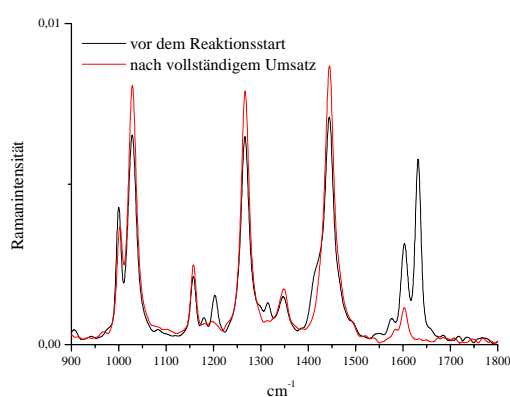
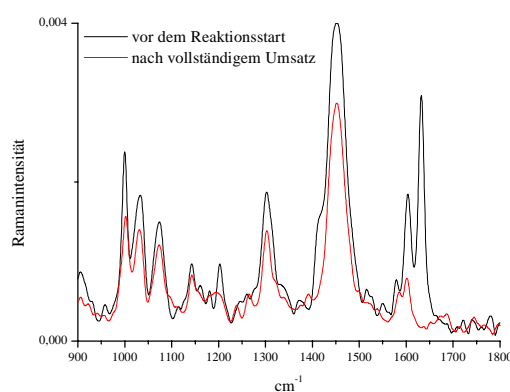


Abbildung 10.1: Ramanspektrum vor und nach der Heterogenisierung

Die in Abbildung 10.1 dargestellten Spektren, von denen das eine vor, das andere nach erfolgter Heterogenisierung gemessen wurde, zeigen eine unterschiedlich starke Signalabschwächung der verschiedenen Banden. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung wäre die nach der Fällung veränderte chemische Umgebung, die einen Einfluss auf Bindungsstärken (intermolekulare Wechselwirkungen) beziehungsweise das Streuverhalten (Änderung der Polarisierbarkeit) haben kann. Die geänderte chemische Umgebung kommt einerseits durch den Umsatz von Styrol zu Poly(styrol), andererseits durch die Heterogenisierung zustande.



Lösungspolymerisation von Styrol in Cyclohexan



Dispersionspolymerisation von Styrol in Pentan

Abbildung 10.2: Vergleich der in Lösung (links) bzw. in Dispersion (rechts) aufgenommenen Spektren vor und nach vollständiger Polymerisation

In Abbildung 10.2 ist dargestellt, wie sich die Intensität der Spektren während der Polymerisation in homogener Lösung bzw. in der Dispersion (bei der ADP) ändert. Eine Gemeinsamkeit der Spektren ist das völlige Verschwinden der Bande bei 1631 cm^{-1} (Schwingung der C-C-Doppelbindung des Styrols). Gleichzeitig nimmt durch die Polymerisation auch die Intensität einiger anderer Banden ab. Da es keine Bande gibt, die vor und nach der Polymerisation unverändert vorliegt und daher als Standard verwendet werden könnte, zeigt sich die Notwendigkeit der Chemometrie, wie sie in Kapitel 10.4 im Ausblick angegeben wird. Für die Auswertungen dieser Arbeit wurde das Verhältnis der Bande bei 1631 cm^{-1} zu der von 1001 cm^{-1} (Ring-"Atmungsmode") als in erster Näherung konstant angenommen und für die Auswertung der Quotient der beiden Intensitäten als der Konzentration an Styrol in der Reaktionsmischung proportional betrachtet. Diese Methode ist sicherlich mit Fehlern behaftet, führt jedoch schnell zu Ergebnissen, deren Zuverlässigkeit in Kapitel 10.2.4 geprüft wird. Die Verwendung einer Referenz ist außerdem aufgrund der in Kapitel 10.3 behandelten starken Schwankung der Laserleistung sinnvoll, da durch verschieden starke Leistungseingaben durch den Laser auch die Intensität des rückgestreuten Ramanlichts schwankt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Heterogenisierung der Reaktionsmischung großen Einfluss auf die gemessene Ramanintensität hat. Aus diesem Grund muss der Fokus des Lasers unmittelbar hinter die Reaktorwand platziert werden, um die Streuverluste so gering wie möglich zu halten. Der Einbezug eines Standards in die Konzentrationsberechnung ist vor allem dann notwendig, wenn sowohl vor als auch nach dem Entstehen der Dispersion Spektren aufgenommen und aus diesen der Umsatz berechnet werden soll.

10.2 Ergebnisse der Reaktionsverfolgung mit Ramanspektroskopie

In diesem Abschnitt sollen exemplarische, zeitabhängige Verläufe der Ramanintensität, Monomerkonzentration und/oder des Umsatzes für die jeweiligen Versuchsklassen vorgestellt werden. Berechnungsgrundlage waren dabei für die Verfolgung des Styrolumsatzes die Doppelbindungsbande bei 1631 cm^{-1} sowie die Ring-"Atmungsmode"

bei 1001 cm^{-1} als Referenz und für die Butadienbestimmung die Doppelbindung bei 1639 cm^{-1} . Auf eine Referenz wurde beim Butadien verzichtet, da die gesamte Polymerisation in der Dispersion ablief, ohne einen Phasenumschlag zu durchlaufen. Dadurch konnten die Effekte der Schwankung der Laserleistung allerdings nicht ausgeglichen werden und finden sich daher in den berechneten Konzentrations-Zeit-Verläufen wieder.

10.2.1 Homopolymerisation von Styrol

Die Homopolymerisation war Teil aller untersuchten Versuchsklassen und wird hier im Folgenden exemplarisch vorgestellt. Mit Ausnahme der unter Ausnutzung der Polymerisationskinetik dargestellten Triblockcopolymere wurde das Styrol immer bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert, bevor dann weiteres Styrol beziehungsweise Butadien zugegeben oder die Reaktion mit Methanol abgebrochen wurde. Dieser Umsatz wurde ramanspektroskopisch verfolgt und ist in Abbildung 10.3 exemplarisch dargestellt.

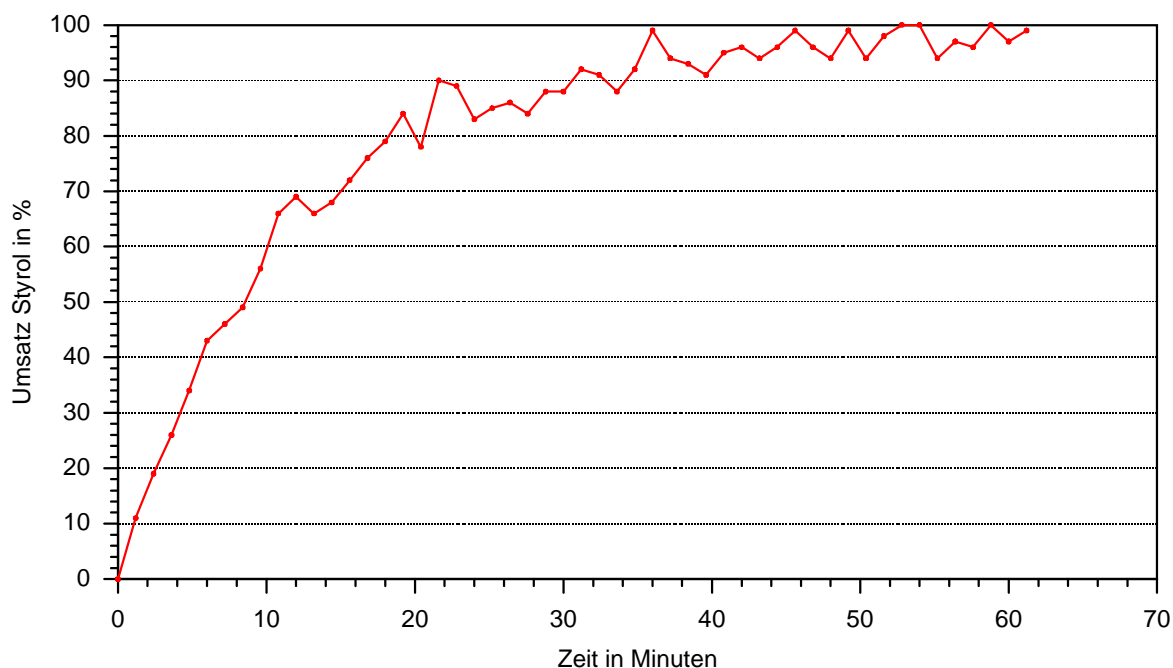


Abbildung 10.3: Exemplarischer Umsatz-Zeit-Verlauf einer Homopolymerisation von Styrol. Messzeit pro Spektrum eine Minute, 1,5 W Laser, Temperatur 45°C .

Das für die Berechnung der Umsätze benutzte Programm war ein Makro für die OPUS Steuersoftware unter OS/2 des Ramanspektrometers.

Während bei niedrigen Umsätzen der Kurvenverlauf relativ gleichmäßig ist, treten bei höheren Umsätzen vermehrt Schwankungen auf, bis die Kurve schließlich in das Grundrauschen übergeht. Die Messzeit betrug pro Spektrum lediglich eine Minute. Kurze Messzeiten haben den Vorteil, dass wesentlich mehr Datenpunkte im gleichen Zeitraum zur Verfügung stehen. Des Weiteren gibt das Spektrum den Mittelwert der Konzentration in der letzten Minute wieder, während bei Aufnahmezeiten von zwei, fünf und mehr Minuten über die gesamte Messdauer gemittelt wird. Je kürzer die Messzeit, desto aktueller ist folglich das erhaltene Ergebnis. Umgekehrt verschlechtert sich mit kürzeren Messzeiten das Signal-Rausch-Verhältnis, wodurch die Ungenauigkeit (der Fehler) der Ergebnisse stark ansteigt. Somit ist es für eine spätere Anwendung wesentlich, ein optimales Verhältnis von Messdauer zu Signal-Rausch-Verhältnis zu ermitteln. Wie in Kapitel 10.3 noch beschrieben wird, ist das Signal-Rausch-Verhältnis auch von der Leistung des verwendeten Lasers abhängig.

Wie bereits geschildert, ist für die Berechnung des Kurvenverlaufs in Abbildung 10.3 Proportionalität von Intensität zu Konzentration vorausgesetzt worden. In Kapitel 10.4 wird dieses Vorgehen näher diskutiert.

10.2.2 Halbkontinuierliche Polymerisation von Styrol

Bei den ermittelten Spektren gelten die gleichen Aussagen wie bei der diskontinuierlichen Polymerisation, jedoch mit dem Unterschied, dass nach vollständigem Umsatz erneut Styrol in das System gegeben wurde. Folglich konnte der Intensitäts-Zeit-Verlauf für jede Polymerisationsstufe verfolgt werden. Für drei aufeinanderfolgende Stufen ist in Abbildung 10.4 der Konzentrations-Zeit-Verlauf dargestellt.

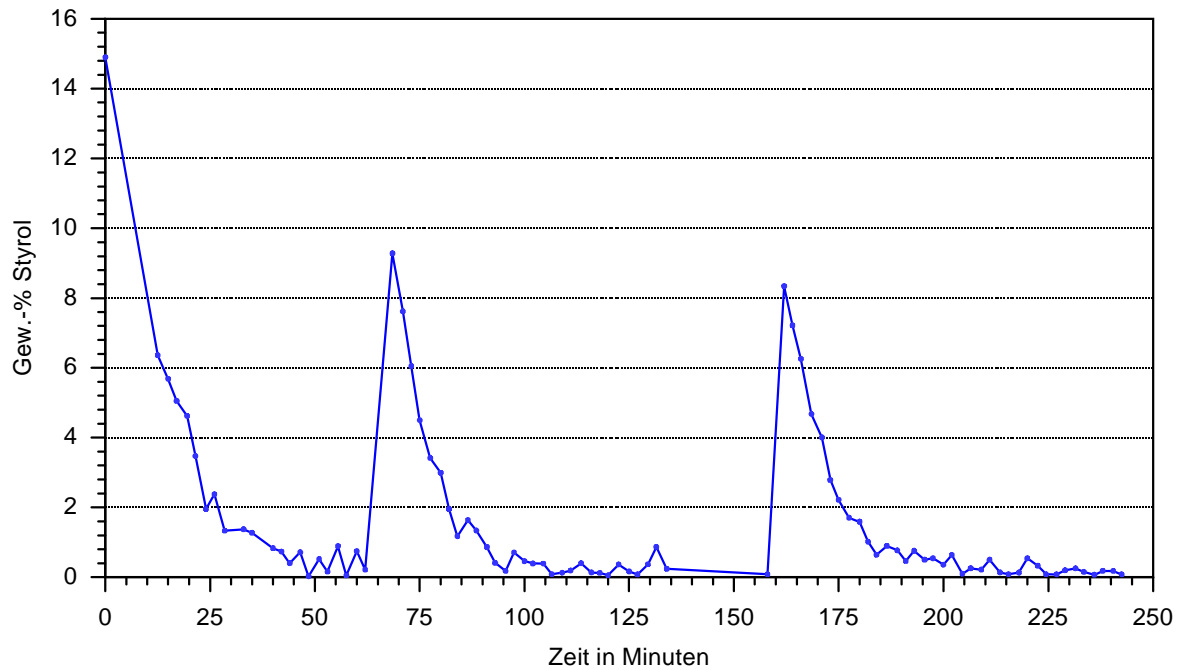


Abbildung 10.4: Unter der Annahme von Proportionalität zwischen Intensität und Konzentration berechneter Konzentrations-Zeit-Verlauf der halbkontinuierlichen Polymerisation von Styrol für die ersten drei Reaktionsstufen. 1,5 W Laser, Messdauer 2 Minuten, Temperatur 45°C.

Es ist deutlich die Konzentrationsabnahme des Styrols vom Reaktionsstart (0 Minuten) bis hin zur 60 Minute zu erkennen. Daraufhin wurde erneut Styrol in die Reaktionsmischung gegeben, wie an dem starken Anstieg der Konzentration zu erkennen ist. Die Konzentration beträgt fast $\frac{2}{3}$ der Ausgangskonzentration und entspricht damit dem eingestellten Verhältnis. Die Konzentration an Styrol müsste bei der folgenden Zugabe auf den gleichen Wert ansteigen, liegt jedoch etwas unterhalb. Neben Dosier- sowie Messfehlern kann hier die Zugabedauer – die bei ca. einer Minute lag – und die Messzeit (zwei Minuten) als Ursache angesehen werden, da Styrol währenddessen ebenfalls polymerisiert. Wie aus Abbildung 10.4 zu erkennen ist, standen für die ersten 10 Minuten keine Spektren zur Verfügung.

Aus den Konzentrations-Zeit-Verläufen können Umsatz-Zeit-Verläufe berechnet werden, wie sie in Abbildung 10.5 dargestellt sind.

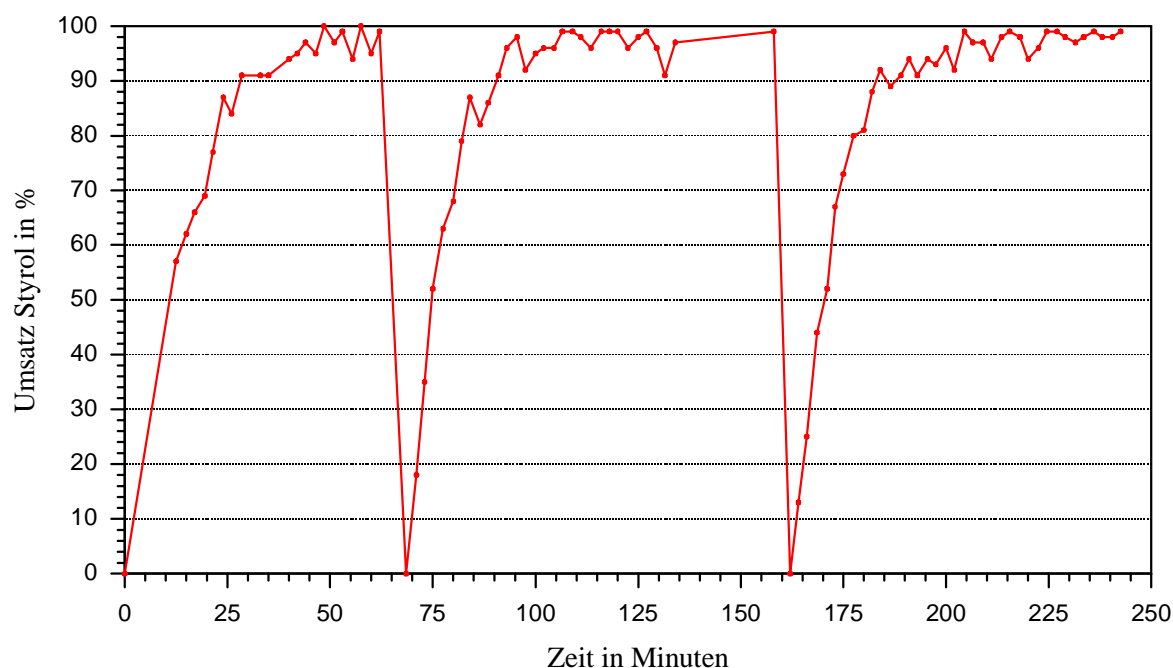


Abbildung 10.5: Umsatz-Zeit-Verlauf der halbkontinuierlichen Polymerisation von Styrol

Auch diese Kurvenverläufe weisen bei höheren Umsätzen (>80%) starke Schwankungen auf.

10.2.3 Reaktionsverfolgung der Diblockcopolymersynthese

Nachdem die Synthese des ersten Styrolblocks – die ramanspektroskopisch verfolgt werden konnte – abgeschlossen war, folgte die Eingabe des Butadiens. Dabei sollte der Konzentrations- bzw. Umsatz-Zeit-Verlauf des Butadiens ebenfalls verfolgt werden. Für die Auswertung wurde die Bande der konjugierten Doppelbindungen verwendet. Problematisch ist beim Butadien der Umstand, dass aus zwei konjugierten Doppelbindungen eine isolierte wird, deren Ramanbande bei ähnlichen Wellenzahlen liegt. Beim Butadien wurde auf eine Referenz-Bande verzichtet. Abbildung 10.6 zeigt einen Umsatz-Zeit-Verlauf.

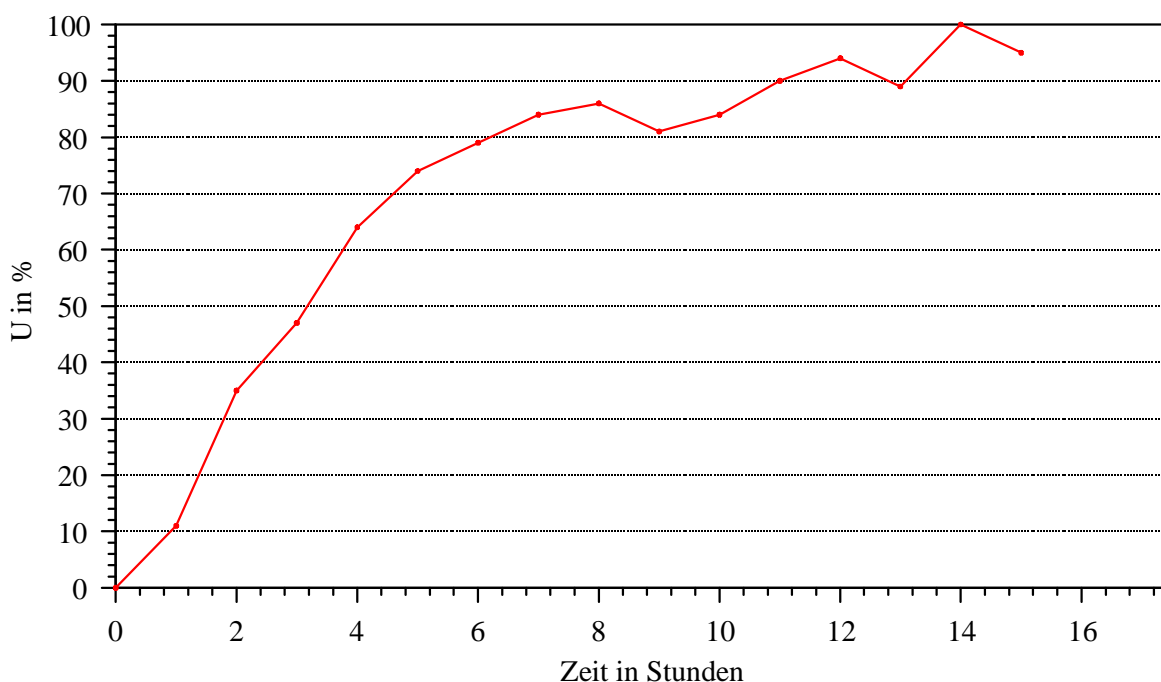


Abbildung 10.6: Umsatz-Zeit-Verlauf von Butadien. Startkonzentration 27,3 Gew.-%, Messzeit 5 Minuten, 1,5 W Laser.

Erst bei extrem hohen Butadienkonzentrationen von zum Beispiel 27,3% Gew.-% war eine Umsatzverfolgung des Butadiens gut möglich. Bei hohen Umsätzen weist die in Abbildung 10.6 dargestellte Kurve starke Schwankungen auf. In Kapitel 10.2.4 wird zusätzlich auf die Schwierigkeiten der Bandenüberlagerung von Butadien, Poly(butadien), Styrol und Poly(styrol) eingegangen.

10.2.4 Reaktionsverfolgung der Triblockcopolymersynthese

Triblockcopolymere aus Styrol und Butadien sind auf zweierlei Weisen zugänglich. Entweder durch sukzessiven Aufbau der Polymerblöcke oder durch Ausnutzung der Polymerisationskinetik, indem nach 50%igem Umsatz des Styrols Butadien in den Reaktor gegeben wird. In Kapitel 10.2.3 wurde die ramanspektroskopische Verfolgung des Butadienumsatzes bei der Diblockdarstellung vorgestellt. Durch erneute Zugabe von Styrol konnte (nach vollständigem Butadienumsatz) ein Triblockcopolymer hergestellt werden. Über die Prozesskontrolle hinaus sollte die Ramanspektroskopie auch bei der Prozesssteuerung eingesetzt werden. Diese Prozesssteuerung war für die Darstellung von Triblockcopolymeren unter Ausnutzung der Copolymerisationskinetik von Styrol und

Butadien essentiell. Dafür war es nötig, den Umsatz der ersten Styrolpolymerisation zeitabhängig zu verfolgen und bei einem Umsatz von 50% das Butadien in den Reaktor zu pressen. Abbildung 10.7 zeigt den gesamten ermittelten Umsatz-Zeit-Verlauf.

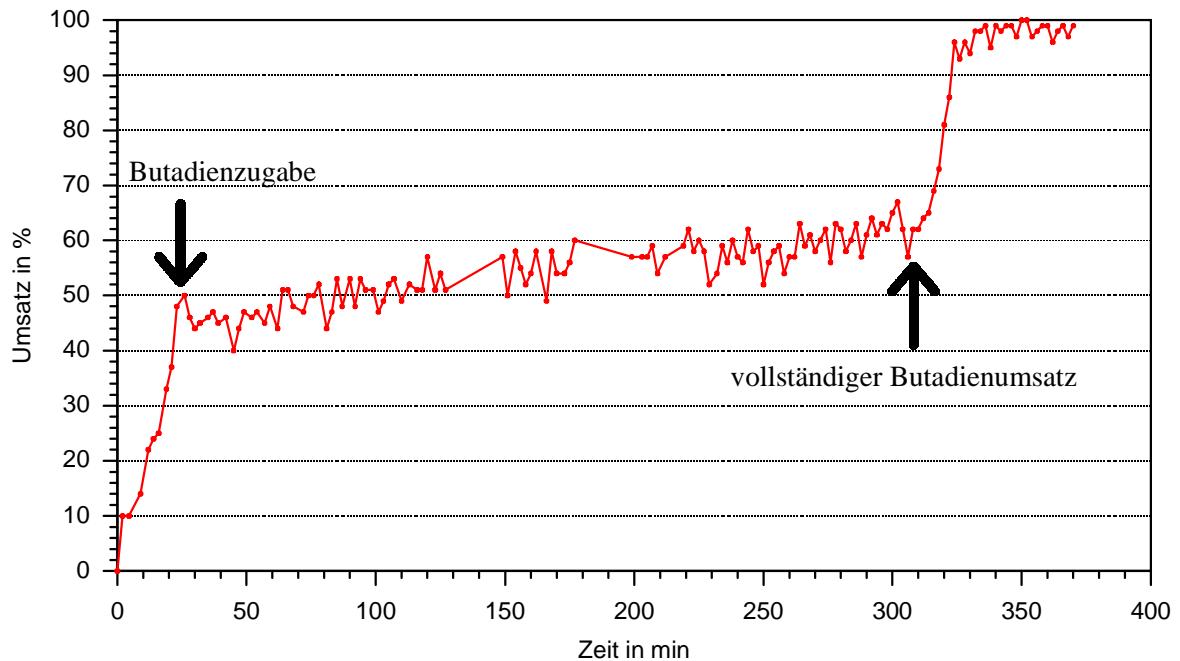


Abbildung 10.7: Umsatz-Zeit-Verlauf für die Darstellung eines Triblockcopolymers. Die Butadienzugabe erfolgte bei einem Styrolumsatz von 50%.

Aus dem Spektrum ist ersichtlich, dass das Butadien bei einem Styrolumsatz von 50% in den Reaktor gegeben wurde, was sich durch eine scheinbare Erniedrigung des Umsatzes zeigt. Diese scheinbare Erniedrigung ist auf eine Signalüberlagerung der Styrol- und Butadiendoppelbindungsbande zurückzuführen, die einen höheren Styrolgehalt im Reaktionssystem simuliert. Der sich anschließende Kurvenverlauf ergab sich durch Bildung des Quotienten aus der Intensität der Styrol-Doppelbindungsbande und der Bande für die Ring-"Atmungsmode". Die erhaltenen Umsatzwerte streuen recht stark und gehen erst dann in einen "normalen" Kurvenverlauf über, nachdem die Bildung des dritten Blocks einsetzte. Es war nicht möglich, den Konzentrations-Zeit-Verlauf durch Verwendung der Doppelbindungsbande des Butadiens in ausreichender Qualität darzustellen, da das Signal stark verrauscht ist. Hier wirken sich die zuvor geschilderten Intensitätsschwankungen des Lasers besonders stark aus, da für die Butadienpolymerisation kein Standard zur Verfügung stand, der für den Ausgleich der Schwankungen hätte verwendet werden können.

Zur Überprüfung der Frage, welcher Styrolumsatz zum Zugabezeitpunkt des Butadiens tatsächlich erreicht war, wurde die Molmasse des Polystyrols zu diesem Zeitpunkt mittels GPC bestimmt. In Tabelle 10.1 sind die Ergebnisse und die berechneten Umsätze vorgestellt.

Tabelle 10.1: Berechnung des Umsatzes bei Butadienzugabe aus experimentellen Daten

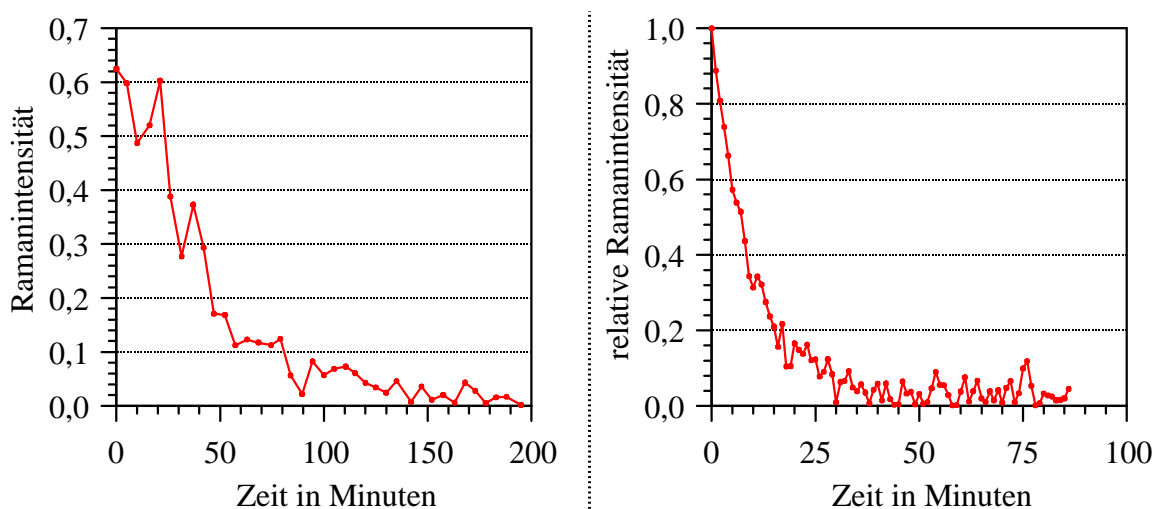
Versuch	1. Block	3. Block	Umsatz bei Butadien- Zugabe
	$M_n(\text{PS})$ in g/mol	$M_n(\text{PS})$ in g/mol	
1211ADP	38.400	30.100	56,1%
2202ADP	40.400	32.100	55,7%
1611ADP	52.500	32.100	62,1%
1811ADP	50.200	34.600	59,2%
2411ADP	51.800	70.700	42,3%
3011ADP	79.100	90.000	46,8%

Die erreichten Umsatzwerte weichen nicht sehr stark von der Vorgabe von 50% ab und liegen im Mittel bei 53,7%. Daraus folgt, dass die Prozesskontrolle mit Hilfe der Ramanspektroskopie erfolgreich war. Die Abweichungen vom angestrebten Umsatz können neben Fehlern in der spektroskopischen Datenerfassung auch durch die zeitliche Verzögerung zwischen Umsatzanzeige und Butadieneingabe resultieren (die meisten Umsätze liegen über 50%), ließen sich jedoch durch einen automatisierten Prozess deutlich reduzieren.

Das Streuen der angezeigten Styrolumsätze nach der Butadienzugabe deutet bereits darauf hin, dass es mit der verwendeten Methode zur Spektrenauswertung nicht möglich ist, Styrol und Butadien nebeneinander zu bestimmen. Die Doppelbindungsbande des Butadiens überlagert die des Styrols. Für die Prozesssteuerung war dieser Umstand jedoch nicht hinderlich, da die Umsatzkontrolle des Styrols vor der Butadienzugabe entscheidend war. In Kapitel 10.4 wird diskutiert, wie eine Separation der Banden unter Umständen erreicht werden kann, damit Butadien und Styrol zeitgleich nebeneinander bestimmt werden können.

10.3 Lasereinfluss

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Spektren wurden alle mit einem 1,5 W Nd:YAG-Laser bestimmt, wobei die 1064 nm Linie für das Ramanexperiment verwendet wurde. Bei Reduzierung der Laserleistung verschlechtert sich das Signal-Rausch-Verhältnis. Daher muss bei Verwendung eines schwächeren Lasers die Messzeit erhöht werden, um vergleichbare Spektren zu erhalten. In Abbildung 10.8 sind zwei Verläufe der relativen Ramanintensität bei Verwendung verschieden starker Laser und unterschiedlicher Messzeiten vorgestellt.



0,5 W Nd:YAG-Laser. Messzeit 5 Minuten. 1,5 W Nd:YAG-Laser. Messzeit 1 Minute.

Abbildung 10.8: Vergleich von Intensitäts-Zeit-Verläufen von Styrol-Homopolymerisationen bei verschiedenen Messzeiten und Lasern

In der Abbildung 10.8 wird deutlich, dass trotz der wesentlich kürzeren Messzeit die mit dem 1,5 W Laser erzielbaren Ergebnisse besser sind als die mit dem 0,5 W Laser erhaltenen. Daraus folgt vor allem für technische Anwendungen, bei denen die Systemzusammensetzung schnell und präzise bestimmt werden muss, dass leistungsstarken Lasern der Vorzug gegeben werden sollte. Anzumerken ist in diesem Zusammenhang jedoch, dass mit der Leistung eines Lasers dessen Preis sehr stark ansteigt. Gleichzeitig erhöhen sich auch die Anforderungen an die Arbeitssicherheit.

Ein weiterer wichtiger Punkt bezüglich der Laserleistung sind die Leistungsschwankungen. Diese führen zu verschiedenen Ramanintensitäten bei gleicher Probenzusammensetzung

und können auch eine zusätzliche Ursache für das in den Spektren beobachtete Rauschen sein. Aus diesem Grund war es wichtig, einen Standard für die Berechnung der Styrolpolymerisation zu verwenden. Da das Signal sowohl der Referenz als auch der zeitlich zu verfolgenden Schwingung durch Leistungsschwankungen gleichermaßen verändert wird, können die Effekte der nicht konstanten Laserintensität weitgehend ausgeglichen werden. Der Nachteil liegt hier jedoch in der Umsatzabhängigkeit des Referenzsignals. Im Falle von Butadien müsste eine genaue Prüfung der Spektren zeigen, ob dieses Signale aufweist, die als Referenz für die Verfolgung des Butadienumsatzes verwendet werden können. Ansonsten besteht hier nur die Möglichkeit, den Laser nicht bei maximaler Leistung zu betreiben, da die Intensitätsschwankungen bei niedriger Leistungsabgabe geringer sind.

10.4 Diskussion und Ausblick für die Ramanspektroskopie

Erstmalig konnte durch diese Arbeit gezeigt werden, dass der Einsatz der Ramanspektroskopie für die Online-Prozesskontrolle bei der anionischen Dispersions(co)polymerisation möglich ist. Es konnten Konzentration- bzw. Umsatz-Zeit-Verläufe vermessen werden, ohne dass in das Reaktionssystem eingegriffen werden musste. Auch der Einsatz in der Prozesssteuerung war erfolgreich und eröffnete die Möglichkeit, durch eine verfahrenstechnische Variante Triblockcopolymere aus Styrol und Butadien zugänglich zu machen.

Wie bereits erwähnt, ist die Annahme der Proportionalität zwischen Ramanintensität und Konzentration nur bedingt zulässig. Um eine präzise Bestimmung der aktuellen Konzentration vornehmen zu können, müssten entsprechende Kalibrierungsmessungen durchgeführt werden. Dafür würden Dispersionen mit bekannten Styrol- oder Butadien-Konzentrationen hergestellt und ramanspektroskopisch vermessen. Aus der dann möglichen Zuordnung der Intensität zu einer Konzentration (entweder mittels linearer Regression oder Chemometrie) könnten Zeit-Umsatz-Verläufe ermittelt werden.

Ein weiteres Problem stellte die starke Bandenüberlagerung dar. Um die Doppelbindungsbanden von Styrol und Butadien zu trennen, müsste die Spektrometerauflösung erhöht werden, was wiederum zu einer Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses bei gleichen Messzeiten führen würde. Eine weitere Möglichkeit wäre die mathematische Trennung der Signale. Wenn es gelingt, Styrol und Butadien zeitgleich

nebeneinander zu bestimmen, kann mit der Online-Analytik die Prozesssteuerung auch auf die Darstellung statistischer Copolymere erweitert werden. Dafür müssten die Konzentrationen an Butadien und Styrol in der Reaktionsmischung ermittelt und das Stoffmengenverhältnis durch Monomerzugabe so nachgeregelt werden, dass ein statistischer Einbau der Monomere erfolgt.

11 Polymerisationsverhalten

11.1 Vorbetrachtung

Die genaue Kenntnis von Prozessen ist von stetig steigendem Interesse. Nur so lassen sich Vorgänge verstehen, mathematisch beschreiben oder vorhersagen. Während früher Verfahren nach dem *Trial and Error*-Prinzip empirisch verbessert wurden, steht bei heutigen Verfahrensoptimierungen das genaue Wissen über die Einzelvorgänge im Vordergrund, um schließlich regelnd und lenkend auf einen ablaufenden Prozess Einfluss nehmen zu können. Unter dem Begriff des Polymerisationsverhaltens werden in diesem Kapitel die Vorgänge verstanden, die für die Klärung von Fragen bezüglich des Ortes der Polymerisation und dem Vorgang sowie Zeitpunkt der Agglomeration bei der Copolymerisation von Styrol und Butadien grundlegend sind. Zu Beginn soll beschrieben werden, auf welche Art und Weise der Aufenthaltsort der wachstumsaktiven Kettenenden lokalisiert wurde. Nach einer Diskussion der sich daraus ergebenden Konsequenzen für die Copolymerisation sowie die zugänglichen Polymerisate wird im nächsten Abschnitt eine Hypothese erarbeitet, die eine Beschreibung der bei der Agglomeration der Polymerpartikel ablaufenden Vorgänge darstellt. Den Abschluss dieses Kapitels bilden eine qualitative Ermittlung der bei der Agglomeration relevanten Einflussgrößen sowie eine quantitative Abschätzung der entscheidenden Verfahrensparameter.

11.2 Lokalisierung der wachstumsaktiven Kettenenden

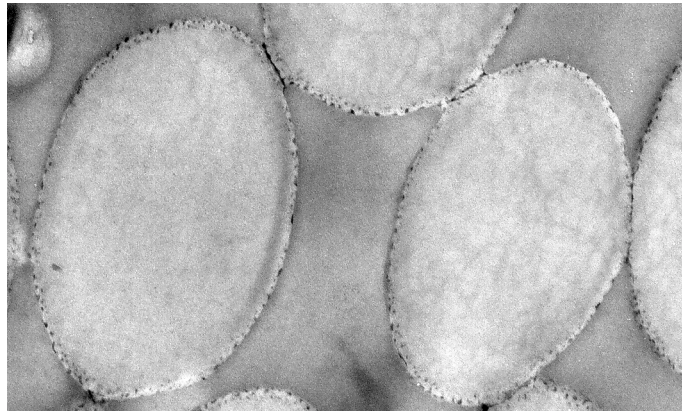
In den Grundlagen (Kapitel 4) wurden drei Grenzfälle bezüglich der Lokalität der Polyanionen und damit des Polymerisationsortes vorgestellt. Die Anionen können sich entweder auf der Oberfläche des Polymerpartikels aufhalten (Fall A), im Zentrum des Partikels befinden (Fall B) oder auf das gesamte Kugelvolumen verteilt sein (Fall C). Diese drei Varianten hätten Einfluss auf die Kinetik der Reaktion und die Strukturen eventuell synthetisierter Copolymere. Im Falle der Kinetik ist der unterschiedliche Diffusionsweg ein wichtiges Kriterium. Wenn sich alle Anionen auf der Oberfläche des Partikels befänden, entfielen die Diffusion der Monomere durch das Polymer. Im Gegensatz dazu wäre die Diffusion für den Fall maximal, bei dem das Zentrum der Partikel Polymerisationsort ist. Eine Verteilung der Anionen auf das gesamte Kugelvolumen hätte demnach

eine Diffusionswegverteilung zur Folge. Ob die Diffusion – auch wenn diese stattfindet – einen signifikanten Einfluss auf die Kinetik der Reaktion hat, hängt letztendlich von der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion oder anderen beteiligten Vorgängen ab.

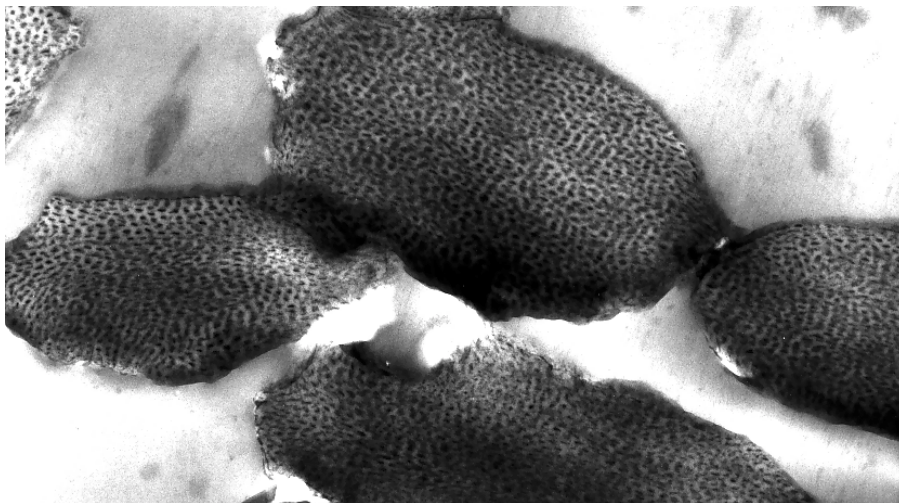
Ein weiteres Unterscheidungskriterium sind die Polymerstrukturen, die sich bei einer Copolymerisation ergeben sollten. Wenn sich sämtliche Anionen auf der Oberfläche befänden, müssten sich Kern-Schale-Polymere bilden, bei denen immer das zuletzt erzeugte Polymer die äußere Schale aufbaut. Umgekehrte Verhältnisse liegen dann vor, wenn die Anionen im Kern des Partikels lokalisiert sind. Hier stellt das zuletzt erzeugte Polymer den Kern dar. Bei einer Verteilung der Anionen auf das gesamte Kugelvolumen müsste auch eine Verteilung des zuletzt eingebauten Monomers auf das gesamte Volumen resultieren.

Für eine Diskussion, in der darauf eingegangen wird, welche Konsequenzen die drei Polymerisationsorte (Zentrum, Oberfläche gesamtes Kugelvolumen) zur Folge hätten, sei auf Kapitel 4.4 verwiesen, da im Folgenden die Ermittlung des Polymerisationsortes im Vordergrund steht.

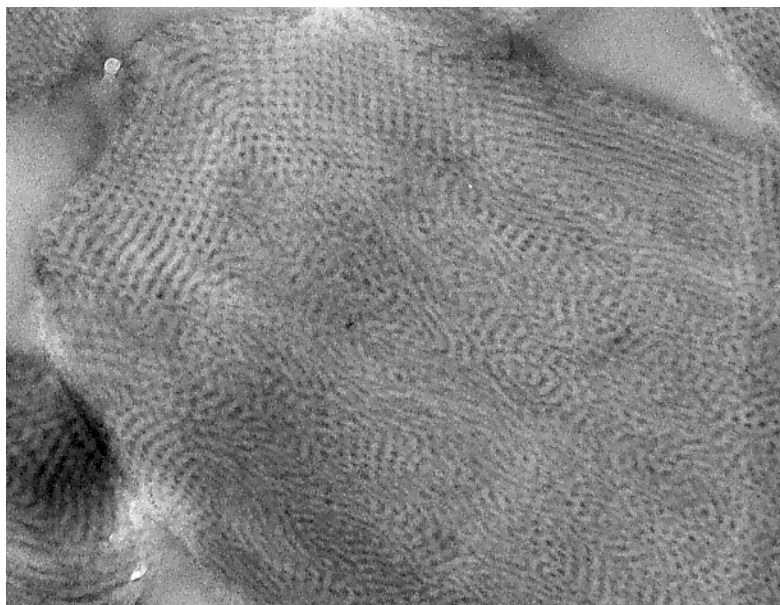
Für die Bestimmung des Polymerisationsortes sollte ausgenutzt werden, dass sich an der Stelle, an der zuletzt Monomer eingebaut wurde, die wachstumsaktiven Zentren befinden. Da die Monomere bei einer Homopolymerisation ununterscheidbar sind und daher nicht ausgemacht werden kann, welche Monomereinheit zuletzt eingebaut wurde, sollte auf die Copolymerisationsversuche zurückgegriffen werden. Nach einer Polymerisation von Styrol musste somit ein Monomer copolymerisiert werden, dessen Polymer sich von Poly(styrol) unterscheiden lässt. Zu diesem Zweck wurde Butadien gewählt, welches den großen Vorteil aufweist, dass es mit Osmiumtetroxid selektiv angefärbt werden kann und so ein guter Kontrast zwischen den beiden Polymeren erzeugt wird, der eine Zuordnung möglich macht. Zur Untersuchung gelangten Homo-Poly(styrol), Di- und Triblockcopolymere aus Styrol und Butadien. Die TEM-Aufnahmen sind in Abbildung 11.1 dargestellt.



Homo-Poly(styrol) (mit Dispergator) (15 mm = 0,4 μm)



Diblockcopolymer (79,6 Gew.-% PS und 20,4 Gew.-% PB) (15 mm = 0,4 μm)



Triblockcopolymer (88,1Gew.-% PS und 11,9 Gew.-% PB) (30 mm = 0,4 μm)

Abbildung 11.1: Darstellung der mit Osmiumtetroxid kontrastierten Dünnschnitte von Homopoly(styrol) (oben), Poly(styrol-*b*-butadien) (Mitte) und Poly(styrol-*b*-butadien-*b*-styrol) (unten) in Epoxidharz.

Alle in Abbildung 11.1 dargestellten Polymerschnitte weisen zu Ellipsen deformierte Polymerpartikel auf, obwohl REM-Aufnahmen der gleichen Proben die kugelförmige Gestalt der Partikel belegen. Die Deformation wird zum einen beim Anfertigen der Dünnschnitte und zum anderen durch die thermische Belastung der Probe während der TEM-Untersuchung verursacht, sie übt jedoch keinen Effekt auf die zu beobachtenden Strukturen der Polymere aus.

In der TEM-Aufnahme des Homo-Poly(styrol)s ist ein dunkler Rand zu erkennen, der die einzelnen Partikel umgibt. Dieser Rand kann auf das Poly(butadien) des Dispergators zurückgeführt werden. Ansonsten sind – wie zu erwarten – keine Strukturen beobachtbar. Im Gegensatz dazu erkennt man bei den beiden untersuchten Diblockcopolymeren, die sich in ihrem Poly(butadien)gehalt unterscheiden, über den gesamten dargestellten Querschnitt schwarze Punkte in einer weißen Matrix. Die schwarzen Punkte weisen auf die Orte hin, wo das Butadien eingebaut wurde, und entsprechen daher dem Polymerisationsort. Es kann somit schon an dieser Stelle geschlossen werden, dass sich die polymerisationsaktiven Kettenenden weder ausschließlich auf der Oberfläche noch im Kern der Partikel befinden, sondern gleichmäßig auf das Kugelvolumen verteilt sind. Damit ist die Aussage von Jungahn Kim et al. widerlegt, die die Oberfläche als den Aufenthaltsort der Anionen ermittelten.^[22] Die TEM-Aufnahme des Triblockcopolymers zeigt eine lamellenartige Struktur innerhalb des Partikels, die auf eine Orientierung der Triblockcopolymerketten zurückzuführen ist.

Beim Polymerisationsvorgang muss das Monomer aus der flüssigen Phase bis an die Polymeroberfläche gelangen und von dort durch das Polymer bis an den Polymerisationsort diffundieren. Es kann anhand der TEM-Aufnahmen nicht ausgemacht werden, dass die Schwärzung in den Randbereichen der Partikel stärker ist und bis zum Zentrum abnimmt. Folglich scheint der Diffusionsvorgang sehr schnell oder zumindest nicht geschwindigkeitsbestimmend zu sein, da das Butadien per Diffusion bis in die Mitte des Partikels gelangen konnte, bevor es in die wachsenden Ketten eingebaut wurde. Eine analoge Überlegung muss für monomeres Styrol gelten, da auch beim Triblockcopolymer nicht festgestellt werden kann, dass die beiden Monomere ungleichmäßig auf das Material verteilt wurden.

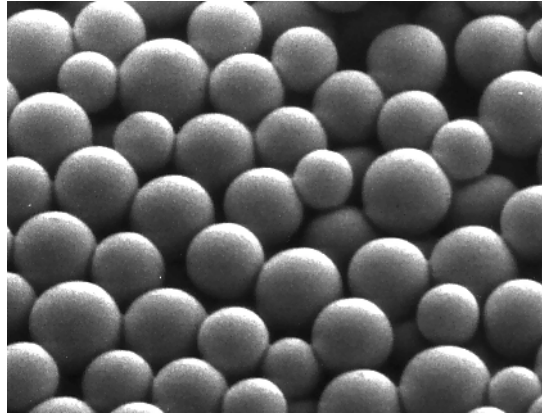
Fazit dieser Untersuchung ist, dass durch die Copolymerisation mit Butadien und anschließende selektive Anfärbung des Poly(butadien)s im Polymerisat die wachstumsaktiven Kettenenden (Anionen) und damit der Polymerisationsort lokalisiert werden konnten. Die Anionen sind gleichmäßig auf das gesamte Polymerpartikelvolumen (einschließlich der Oberfläche) verteilt. Daher sind bei der anionischen Dispersionscopolymerisation keine Kern-Schale-Polymere zugänglich, statt dessen weist das Poly(butadien) einen hohen Verteilungsgrad auf. Die gleichmäßige Verteilung soll dabei nicht bedeuten, dass sämtliche Anionen voneinander separiert vorliegen. Vielmehr bilden diese Cluster, die auf das Kugelvolumen verteilt sind. Auch wenn im Folgenden von Anionen die Rede ist, sind stets Anionencluster gemeint.

Trotz der stattfindenden Diffusion von Monomer aus der flüssigen Phase bis an den jeweiligen Polymerisationsort konnte mit TEM kein Einfluss der Diffusion auf die Verteilung von Styrol und Butadien innerhalb des Polymerisats festgestellt werden. Im Rahmen der Genauigkeit dieser Untersuchungsmethode kann der Diffusionsvorgang als so schnell angenommen werden, dass im gewählten Temperaturbereich kein Einfluss auf die Kinetik der Copolymerisation zu erwarten ist.

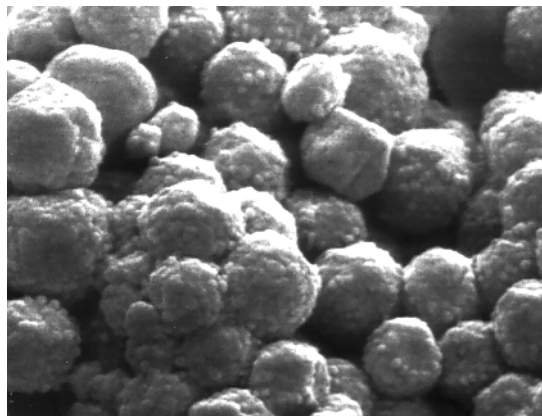
11.3 Bestimmung des Agglomerationsvorgangs

Es wurde bereits zuvor beschrieben, dass es zur Agglomeration der Polymerdispersionen kam, wenn die erforderliche Dispergatorkonzentration unterschritten (siehe Kapitel 9.3.2) oder ein zu hoher Styrolgehalt in der Reaktionsmischung eingestellt wurde (siehe Kapitel 5.4). Neben diesen Ursachen kann auch die Copolymerisation mit Butadien zur Agglomeration führen. Ursache ist dabei weder ein Versagen des Dispergators noch eine gesteigerte Lösefähigkeit der Reaktionsmischung, sondern die hohe attraktive Wechselwirkung von Pentan mit Poly(butadien). Während der Copolymerisation entsteht aus dem in Pentan unlöslichen Poly(styrol) ein Diblockcopolymer, das, wie der Dispergator, amphipatisch ist. Der gebildete Poly(butadien)block quillt stark mit Pentan oder wandert, wenn er an der Oberfläche des Partikels lokalisiert ist, in die flüssige Phase. Die Quellung kann in letzter Konsequenz zum Aufbrechen der Partikel führen (Kugelgestalt geht verloren) und die in die Lösung wandernden Ketten können mit den Ketten anderer Partikel verhaken.

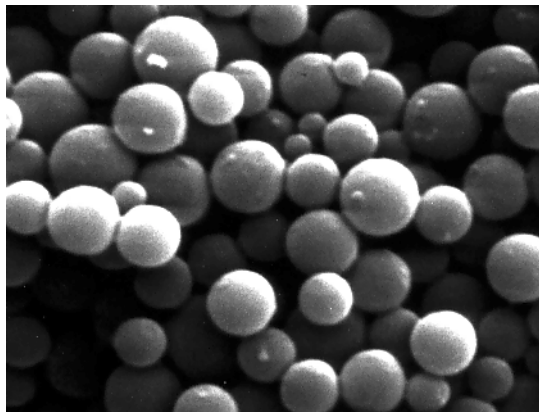
Um derartige Vorgänge sichtbar zu machen, wurden von Proben aus Homo-Poly(styrol), Di- und Triblockcopolymeren aus Styrol und Butadien REM-Aufnahmen angefertigt, die in Abbildung 11.2 dargestellt sind.



Homo-Poly(styrol) bei 5.000facher Vergrößerung.



Poly(styrol-b-butadien) mit 20,4 Gew.-% PB bei 5.000facher Vergrößerung



Poly(styrol-b-butadien-b-styrol) mit 6,3 Gew.-% PB bei 5.000facher Vergrößerung

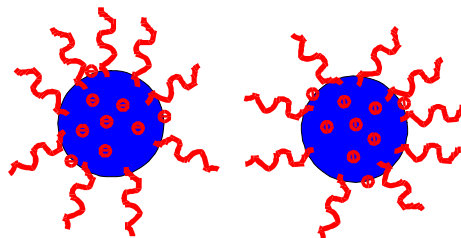
Abbildung 11.2: REM-Aufnahmen von Homo-Poly(styrol) sowie Di- und Triblockcopolymeren, die mittels anionischer Dispersionspolymerisation dargestellt wurden. $12\text{ mm} = 2\text{ }\mu\text{m}$.

Die angeführten Fotos zeigen die Oberfläche der Polymerpartikel, die beim Homopoly(styrol) zunächst glatt ist. Nach erfolgter Copolymerisation weist die Oberfläche starke Zerklüftungen auf und die Partikel scheinen aneinander zu haften. Während das Aneinanderhaften Folge des Trocknungsprozesses sein kann, ist die Aufrauung der Oberfläche auf das bei der Copolymerisation eingebaute Poly(butadien) zurückzuführen. Dieses geht mit der Pentanphase attraktive Wechselwirkungen ein, wobei es gequollen wird und die Oberfläche aufweicht. Bei dem abgebildeten Triblockcopolymer ist die Oberfläche wieder glatt. Eigentlich würde daher der Schluss nahe liegen, die Polymerisation fände nur an der Oberfläche der Partikel statt, wie es von Jungahn Kim et al. prognostiziert wurde. Dabei hätte sich dann ein Kern-Schale Polymer gebildet. Es konnte jedoch zuvor gezeigt werden, dass die Anionen (bzw. die Anionencluster) gleichmäßig auf das Kugelvolumen verteilt sind (siehe Kapitel 10.2). Die Aussagen stehen allerdings nicht im Widerspruch zueinander, da nicht ausgeschlossen wurde, dass auch an der Oberfläche wachstumsaktive Kettenenden vorliegen. Der sich bildende Styrolblock unterbindet das Abwandern der Poly(butadien)ketten in die flüssige Phase (Fällungsprinzip) und bildet erneut ein Polymerisat mit einer glatten Oberfläche. Dieser Vorgang kann nur stattfinden, wenn die Dispersion noch nicht agglomeriert ist. Es findet also keine Umkehr, sondern lediglich ein Unterbinden der Agglomeration statt.

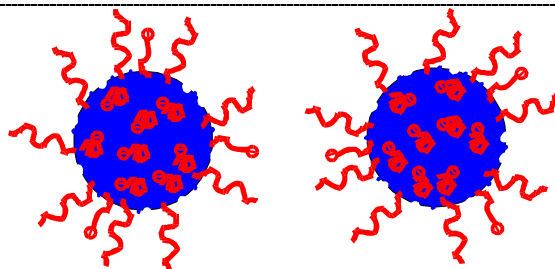
Anhand der REM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass Veränderungen auf der Partikeloberfläche (starke Rauigkeit) die Agglomeration einleiten. Es konnte zudem beobachtet werden, dass sich bereits gebildete Agglomerate bei Zugabe von Methanol wieder auflösen. Aufgrund der geringen Menge an Methanol ist nicht mit einer Veränderung der Lösefähigkeit der kontinuierlichen Phase zu rechnen. Vielmehr scheinen chemische Vorgänge die Agglomeration rückgängig gemacht zu haben. Methanol protoniert die wachstumsaktiven Kettenenden, wobei die stark polaren Li-C-Bindungen (Anionen) zu unpolaren C-H-Bindungen reagieren. Daraus folgt, dass die Anionen (Li-C-Bindungen) am Agglomerationsprozess beteiligt sind. Durch Ausbildung von ionischen Wechselwirkungen zwischen in die Lösung weisenden Poly(butadien)yllithium-Kettenenden verschiedener Polymerpartikel wird die Aggregation eingeleitet. Die ionischen Kräfte halten die Partikel zusammen; bei Protonierung mit Methanol entfallen diese Kräfte und die Dispersion löst sich wieder auf. Das Auflösen konnte allerdings nur im Anfangsstadium der Agglomeration beobachtet werden, da, nachdem die ionischen

Wechselwirkungen zum Zusammenballen der Dispersion führten, die fortschreitende Polymerisation zur Verankerung der Partikel durch die Verschlaufung der Polymerketten führte. Nach erfolgter Verschlaufung blieb die Zugabe von Methanol ohne Wirkung; die Partikel waren dann bereits einige Millimeter groß. Der Vorgang ist in Abbildung 11.3 skizziert.

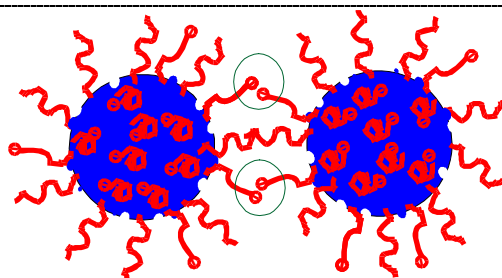
1. Schritt. Nach der Homopolymerisation von Poly(styrol). Anionen befinden sich gleichmäßig auf Partikelvolumen und Oberfläche verteilt. Es erfolgt die Zugabe von Butadien.



2. Schritt. Während der Copolymerisation. Die an der Oberfläche befindlichen Anionen wandern mit den wachsenden Poly(butadien)-Blöcken in die Lösung ab. Das Polymer weicht auf, die Oberfläche wird uneben.



3. Schritt. Erste Agglomeration. Poly(butadien)ylanionen verschiedener Partikel wechselwirken miteinander. In diesem Stadium können die Agglomerate durch Zugabe von Methanol aufgelöst werden.



4. Schritt. Vollständige Agglomeration. Die Poly(butadien)ketten der beiden Partikel sind vollständig ineinander verschlauft. Die Oberfläche der Partikel ist stark zerstört. Durch Methanol kann die Agglomeration nicht aufgehoben werden.

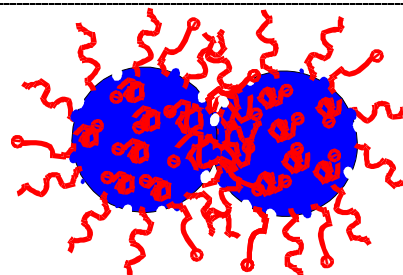


Abbildung 11.3: Schematische Darstellung des Agglomerationsvorgangs. Die Gegenionen (Li^+) sind für den Vorgang der Agglomeration essentiell, zur Erhöhung der Übersichtlichkeit jedoch nicht eingezeichnet. Poly(styrol) ist blau, Poly(butadien) rot dargestellt. Wachstumsaktive Kettenenden tragen eine rot eingekreiste Ladung.

Fazit der Betrachtung ist, dass bei der anionischen Dispersionscopolymerisation mit Butadien zuvor erzeugte Polymerdispersionen agglomerieren können. Für die Agglomeration ist vor allem die hohe Affinität von Poly(butadien) zu Pentan verantwortlich, die durch Quellung des Materials und partielles Abwandern der Poly(butadien)blöcke in die flüssige Phase (die Poly(styrol)blöcke bleiben im Polymerpartikel verankert) die Agglomeration einleitet. Bei genügender Annäherung zweier Polymerpartikel bewirken die stark polaren Li-C-Bindungen attraktive ionische Wechselwirkungen, die die Teilchen zusammenhalten. Es folgt in einem letzten Schritt die Verschlaufung der Polymerketten durch die fortschreitende Polymerisation. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde in der Literatur der Agglomerationsvorgang bei der anionischen Dispersionscopolymerisation von Styrol und Butadien noch nicht diskutiert. Die hier erhaltenen qualitativen Erkenntnisse werden in Kapitel 11.4 quantifiziert.

11.4 Bestimmung des Agglomerationspunktes

In Kapitel 11.3 wurde ein qualitativer Erklärungsansatz für den Vorgang der Agglomeration geliefert. In dem folgenden Abschnitt wird ermittelt, wann es zur Agglomeration kommt und welche Einflussgrößen daran beteiligt sind. Zu diesem Zweck wurden Styrol-Butadien-Copolymerisationen unter Variation verschiedener Verfahrensparameter (Temperatur, Butadiengehalt, Molmasse usw.) durchgeführt und auf ihr Agglomerationsverhalten hin untersucht, wofür Proben aus der Reaktionsmischung entnommen wurden. In Tabelle 11.1 sind die Polymerdaten sowie die gemachten Beobachtungen zusammengefasst.

Tabelle 11.1: Polymerdaten der Proben für die Agglomerationsprüfung

Versuch	Gew.-% Styrol	Gew.-% Butadien	M _n **** in g/mol	M _n (PS) in g/mol	M _n (PB) in g/mol	Typ***	T** in °C	Agglom.*
2809ADP	90,8	9,2	26.900	24.400	2.500	DBC	45	nein
0710ADP	86,7	13,3	24.700	21.400	3.300	DBC	45	nein
1410ADP	88,6	11,4	40.700	36.000	4.600	TBC _S	45	nein
1410ADP3	84,7	15,3	30.400	25.800	4.700	TBC _S	45	nein
1110ADP5	80,2	19,8	25.600	20.600	5.100	TBC _S	45	nein
1110ADP4	79,7	20,3	25.100	20.000	5.100	DBC	45	nein
1611ADP	93,7	6,3	90.400	84.700	5.700	TBC _V	60	nein
2810ADP	90,1	9,9	60.800	54.800	6.000	DBC	45	nein
1110ADP	85,8	14,2	43.700	37.500	6.200	DBC	45	nein
2202ADP2	91,67	8,33	79.100	72.500	6.600	TBC _V	60	nein
2001ADP4	69,4	30,6	27.000	18.800	8.300	DBC	60	ja
1801ADP2	75,1	24,9	36.500	27.400	9.100	TBC_V	60	ja
1211ADP	88,1	11,9	77.700	68.500	9.200	TBC_V	45	nein
2411ADP4	84,2	15,8	59.100	49.800	9.300	TBC_V	60	nein
1811ADP5	81,46	18,54	68.400	55.700	12.700	TBC _V	60	ja
2411ADP5	80,97	19,03	69.900	56.600	13.300	TBC _V	60	ja
1910ADP	74,1	25,9	52.400	38.800	13.600	DBC	45	ja
0411ADP	87,9	12,1	114.000	100.200	13.800	DBC	45	ja
3011ADP	92,1	7,9	183.600	169.100	14.500	TBC _V	60	ja
1811ADP	81,9	18,1	106.100	86.900	19.200	TBC _V	60	ja
2411ADP	73,2	26,8	209.600	153.400	56.200	TBC _V	60	stark

*Agglom.= Agglomeration: ja => Agglomeration tritt auf, nein => keine Agglomeration beobachtet

** Reaktionstemperatur bei Bildung des Poly(butadien)blocks

*** Verfahrenstyp: DBC, TBC_S => sukzessive Synthese, TBC_V => verfahrenstechnische Synthesevariante

**** Molmasse des Gesamtpolymers

Die untersuchten Proben wiesen Gewichtsanteile an Poly(butadien) zwischen 6,3 und 30,6% auf, während die Gesamtmolmassen zwischen 25.000 und 210.000 g/mol lagen. Der Gewichtsanteil an Poly(butadien) kann nicht als Entscheidungskriterium dafür benutzt werden, ob die Dispersion agglomeriert, obwohl eine derartige Vermutung nahe liegt

gewesen wäre. Es finden sich Proben mit einem Gewichtsanteil von mehr als 20% an Poly(butadien), die nicht agglomeriert waren. Andere Proben wiesen mit einem Butadiengehalt von weniger als 8% Agglomerate auf. Weder die Reaktionstemperatur noch die Synthesemethode lassen einen eindeutigen Trend bezüglich des Agglomerationsverhaltens erkennen. Es ist dennoch anzunehmen, dass die Temperatur einen Einfluss auf den Agglomerationspunkt ausübt, da die Quellung des Poly(butadien)s, die Löslichkeit und andere Faktoren von der Temperatur abhängen. Der Effekt war in dem untersuchten Temperaturbereich jedoch nicht signifikant.

Das eindeutigste Kriterium, das mit dem Agglomerationsverhalten korreliert, ist die Molmasse des Poly(butadien)blocks. Man erkennt in Tabelle 11.1 deutlich, dass bei Blocklängen unter 8.000 g/mol keine Agglomeration auftrat (hellgrau schraffiert). Ebenso lässt sich feststellen, dass bei Blocklängen über 10.000 g/mol grundsätzlich Agglomerate beobachtet wurden (dunkelgrau schraffiert). Zwischen 8.000 und 10.000 g/mol liegt der Übergangsbereich (fett markiert).

Technisch bedeutet dies, dass bei einem Polymer mit einer Gesamtmolmasse von 150.000 g/mol maximal 5% Butadien eingebaut werden dürfen, um die kritische Molmasse von 8.000 g/mol nicht zu überschreiten. Denkbar ist jedoch eine Erhöhung des Butadienanteils, indem zwischen Poly(butadien)blöcke Styrolsequenzen eingebaut werden.

Ein Versuch, bei dem ein Butadienanteil von 70% bei einer Gesamtmolmasse von 150.000 g/mol eingestellt werden sollte, führte zur vollständigen Zerstörung der Dispersion. Es entstand eine kleisterartige Masse, in der keine Polymerpartikel mehr nachgewiesen werden konnten. Dies beweist, dass die anionische Dispersionscopolymerisation von Styrol und Butadien in Pentan nicht geeignet ist, wenn Polymere mit einem hohen Weichanteil (z.B. für Verpackungsfolien) hergestellt werden sollen.

In der Patentliteratur finden sich einige Beispiele für patentierte Reaktionsmischungszusammensetzungen, die zu Polymerisaten führen würden, die die in dieser Arbeit ermittelte Grenzmolmasse des Poly(butadien)blocks überschreiten. Für derartige Reaktionsansätze kann daher Agglomeration vorhergesagt werden. Die erhaltenen Erkenntnisse dienen somit zukünftig einer Eingrenzung des durch die Patente abgesicherten Zusammensetzungsbereichs.

12 Recycling von Butan und Pentan

Die Kreislaufführung von Lösungsmitteln ist inzwischen notwendige Voraussetzung für die Wirtschaftlichkeit technischer Prozesse, da die Alternative – eine Entsorgung – in der Regel zu teuer ist. Ein wesentlicher Kostenfaktor bei Produktionen wird schließlich der Aufwand für die Wiedergewinnung der Lösungsmittel sein. Ein deutlicher Vorteil der anionischen Dispersionspolymerisation ist die Möglichkeit, einen Großteil des Lösungsmittels – genau genommen der kontinuierlichen Phase – mechanisch vom Produkt zu trennen. Die letzten 5 bis 10% des anhaftenden oder im Produkt gelösten Lösungsmittels müssen thermisch entfernt werden, während bei der Lösungspolymerisation 100% des Lösungsmittels thermisch abgetrennt werden müssen. Der Energieaufwand ist bei mechanischen Trennverfahren wesentlich geringer als bei thermischen. Das zurückgewonnene Lösungsmittel ist jedoch im Falle mechanischer Abtrennung noch mit schwerer flüchtigen Komponenten (im Pentan gelöster Dispergator, gelöstes Polymer und andere) verunreinigt, die bei thermischer Aufarbeitung im Sumpf zurückblieben. Die Wahl leicht flüchtiger Lösungsmittel wie Pentan oder Butan sollten den energie- und verfahrenstechnischen Aufwand für die thermische Abtrennung (Trocknung) deutlich reduzieren.

Die Kleintechnikumsanlage war so konzipiert, dass eine thermische Abtrennung des verwendeten Alkans und eine erneute Einspeisung in die Reinigungsapparatur möglich war, da der Vorteil des mechanischen Abtrennens nicht mit vertretbarem Aufwand genutzt werden konnte. Bei dem Alkan handelt es sich um Butan bzw. Pentan, obwohl im weiteren Verlauf nur die Wiedergewinnung von Pentan diskutiert wird, da Butan aufgrund unzureichender Teilchenbildungseigenschaften (Kapitel 9.3.1) nicht näher untersucht wurde. Der Vorgang wurde bereits in Kapitel 6.5 beschrieben..

Um Pentan in möglichst reiner Form aus der Reaktionsmischung abzukondensieren, wurde das Abbruchmittel (Methanol) erst in den Reaktor gegeben, als der größte Teil des Lösungsmittels (mehr als 70%) rückgewonnen war. Die nach der Methanolzugabe im Reaktor enthaltenen Reste an Pentan wurden aufgrund der Verunreinigung mit Methanol nicht recycelt, sondern in eine gesonderte Vorlage kondensiert und verworfen.

Während die Zeit zwischen Initiierung der Reaktionsmischung und dem Punkt der Heterogenisierung bei 45°C normalerweise ca. eine Minute betrug, konnte festgestellt werden, dass bei Verwendung recycelten Pentans die Dauer auf bis zu 15 Minuten bei ansonsten gleichen Reaktionsparametern anstieg. Gleichzeitig war zu beobachten, dass nach Zugabe des sec-Butyllithium zunächst innerhalb weniger Sekunden eine starke Orangefärbung der Reaktionsmischung eintrat, die daraufhin innerhalb von 30 Sekunden bis zur Farblosigkeit aufhellte. Daraus wurde zunächst geschlossen, dass eine Verunreinigung wie Wasser, Sauerstoff oder Kohlendioxid in den Reaktor eingebracht wurde, die zur Terminierung der Polyanionen führte. Weiterführende Untersuchungen zeigten jedoch, dass die gelbe Färbung nach einigen Minuten wieder (zunächst schwach) auftrat. Folglich waren die Polyanionen wider Erwarten noch aktiv. Als Ursache kommt eine Verunreinigung mit Butadien in Betracht, die beim Recyceln des Pentans aus dem Reaktor – in dem zuvor ein Diblockcopolymer synthetisiert wurde – in den Lösungsmittelkreislauf gelangt war. Die Reaktionsbedingungen in der Reinigungsanlage waren nicht drastisch genug, um die Butadienverunreinigungen vollständig zu entfernen. Auf diese Weise in den Reaktor gelangtes Butadien konnte in das Reaktionsgeschehen eingreifen. Beim Reaktionsstart reagierte das sec-Butyllithium sehr schnell mit dem im großen Überschuss vorhandenen Styrol unter Bildung einer gelben Lösung von Poly(styryl)-anionen. Diese reagierten daraufhin bevorzugt mit Butadien zu farblosen Poly(butadienyl)-anionen. Erst bei nahezu vollständigem Umsatz von Butadien wurde wieder Styrol polymerisiert, was sich durch das erneute Auftreten der Gelbfärbung zeigte.

Derartige Verunreinigungen mit Butadien und daraus resultierende Verzögerungen bei der Ausbildung der Dispersion können große Auswirkungen auf das Polymerisat haben. Während ein Teil der Polyanionen den Kreuzschritt zum Polystyryllithium bereits vollzogen hat und eine Dispersion bildet, bleibt ein Teil der Polyanionen in Lösung und fällt zeitlich verzögert aus. Daraus resultiert eine Verbreiterung von Molmassen- und Teilchengrößenverteilung. Die gleiche Situation ist zu erwarten, wenn der Dispergator in-situ (entsprechend der LDP) aufgebaut werden soll, da auch dann nicht ausgeschlossen werden kann, dass sich der Teilchenbildungsprozess stark verzögert.

Während in der Kleintechnikumsanlage die homogene Vermischung des gesamten Reaktionsraumes sichergestellt werden konnte, können in großen Reaktoren auftretende schlecht durchmischte Zonen einen zusätzlichen Beitrag zu einer uneinheitlichen Dispersion liefern.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Kreislaufführung von Pentan (und auch Butan) leicht realisierbar ist, wobei die leichte mechanische Abtrennbarkeit und die hohe Flüchtigkeit einen entscheidenden Beitrag liefern. Bei mechanischer Abtrennung und Wiederverwendung der kontinuierlichen Phase müssen bei Bedarf Reinigungsschritte eingeleitet werden, um den gelösten Dispergator und das Polymer aus dem Alkan zu entfernen. Sowohl bei der mechanischen als auch bei der thermischen Aufarbeitung ist zu beachten, dass Reste von Butadien nach einer Copolymerisation zuverlässig aus der kontinuierlichen Phase entfernt werden, um einen negativen Einfluss der Verunreinigung auf den Teilchenbildungsprozess späterer anionischer Dispersionspolymerisationen zu verhindern.

13 Ausblick

Die in dieser Arbeit gesammelten Erkenntnisse können als Grundlage für eine eventuelle technische Anwendung der ADP verwendet werden. Für zukünftige Arbeiten empfiehlt es sich jedoch, ein vollständiges kinetisches Modell für die anionische Dispersions(co)-polymerisation von Styrol bzw. Styrol und Butadien aufzustellen. Das Modell müsste neben der chemischen Reaktion zusätzlich Diffusionsprozesse, Verteilungsgleichgewichte und die sich während der Reaktion ändernden physikalischen sowie chemischen Parameter berücksichtigen. Mit Hilfe dieses unter Umständen recht komplexen kinetischen Modells wäre es dann möglich, ein *scale-up* vorzunehmen. Zu diesem Zweck müssten die Stoff- und Wärmebilanzen gelöst und die Anlage sowie die Betriebsweise entsprechend der geforderten Produktionsmenge ausgelegt werden.

Mit den in dieser Arbeit ermittelten Formeln für die Abhängigkeit des Umsatzes am Fällungspunkt von der Zusammensetzung der Reaktionsmischung sollte es möglich sein, den Styrolgehalt der Reaktionsmischungen so zu berechnen, dass erst bei höheren Umsätzen die Heterogenisierung einsetzt und dadurch aufgrund der höheren Viskosität der Reaktionsmischung in Scherfeldern größere, filtrierbare Teilchen zugänglich werden. Versuche bezüglich des genauen Einflusses des Phasenumschlags bei höheren Umsätzen auf das entstehende Polymer sowie der verfahrenstechnischen Umsetzbarkeit stehen allerdings noch aus und müssten in zukünftigen Untersuchungen thematisiert werden.

Im Rahmen industrieller Prozesse steht bei wirtschaftlichen Betrachtungen die maximal erzielbare Raum-Zeit-Ausbeute im Vordergrund. Während die Reaktionsgeschwindigkeit der Styrolpolymerisation auch bei einer Temperatur von 60°C hoch ist, weist Butadien nur eine mäßige Polymerisationsgeschwindigkeit auf. Eine Temperaturanhebung kann jedoch aufgrund der gleichzeitigen Abnahme der Polymerviskosität zur Agglomeration führen bzw. einen stärkeren thermischen Abbruch bedingen. Folglich ist auch im Bereich der Temperaturwahl eine Optimierung notwendig.

Das verwendete Dispergatorsystem eröffnet ebenfalls einige Möglichkeiten zur Anpassung an das Reaktionssystem. So wäre zum Beispiel die Synthese eines Dispergators interessant, der auch bei niedrigen Styrolkonzentrationen die Dispersion in Propan oder Butan

hinreichend vor Agglomeration schützt. Aufgrund der erhaltenen Erkenntnisse ist nicht davon auszugehen, dass dies mit einem Diblockcopolymer aus Styrol und Butadien realisierbar ist.

Bei der Copolymerisation von Styrol mit Butadien wurde festgestellt, dass bei technisch interessanten Molmassen lediglich einige Prozent Butadien in das Polymer eingebaut werden können, ohne dass Agglomeration eintritt. Zukünftige Untersuchungen müssten zeigen, ob höhere Anteile möglich sind, wenn das Poly(butadien) durch Poly(styrol)sequenzen in mehrere kurze Blöcke – die nicht die kritische Molmasse von ca. 8.000 g/mol überschreiten – unterteilt wird. Ferner kann im Rahmen technischer Produktionen auch Agglomeration zugelassen werden, wenn die Prozessparameter (Temperatur, Scherfelder, Dispergator) so gewählt werden, dass die Teilchengröße kontrollierbar ist.

In Kapitel 10.4 wurde bereits ein Ausblick für die Online-Analytik mit Ramanspektroskopie gegeben, auf welchen an dieser Stelle verwiesen wird.

14 Literaturverzeichnis

- [1] R. Nießner, J. Broekaert, J. Hedrik, E. Leipzig, *Nachrichten aus der Chemie*, 48, **2000**, S. 338-354
- [2] J.G. Murray, F.C. Schwab, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* Vol. 21, No. 1, **1996**, S. 93-96
- [3] A. Rembaum, Z. A. Tokes, *Microspheres: Medical and Biological Applications*, CRC, Boca Raton, FL, **1988**
- [4] A. Noshay, J. E. McGrath, *Block Copolymers: Overview and Critical Survey*, Academic Press, New York, **1977**
- [5] J. E. McGrath, *Anionic Polymerization: Kinetics, Mechanism and Synthesis*, ACS Symp. Ser. 166, **1981**
- [6] M. Szwarc, M. V. Beylen, *Ionic Polymerization and Living Polymers*, Chapman&Hall, New York, **1993**
- [7] L.A. Utracki, *Two-Phase Polymer Systems*, Carl Hanser Verlag, **1991**
- [8] M. J. Folkes, P. S. Hope, *Polymer Blends and Alloys*, Blackie A&P, **1993**
- [9] D.C. Allport, H.W. Janes, *Block Copolymers*, Appl. Sci. Publ. Ltd., Barking England, Halstead, New York, **1973**
- [10] Mobil Oil Corp., EP 0 323 133 A1, **1989**
- [11] BASF AG, US Pat. 5 763 551, **1998**
- [12] Mobil Oil Corp., US Pat. 4 942 209, **1990**
- [13] Bridgestone Corp., US Pat. 5 891 947, **1999**
- [14] Bridgestone Corp., EP 0 648 790 B1, **1995**
- [15] BASF AG, US Pat. 5 602 206, **1997**
- [16] Mobil Oil Corp., US Pat. 4 871 814, **1989**
- [17] Schwab, US Pat. 3 770 712, **1973**
- [18] BASF AG, US Pat. 4 871 414, **1989**

-
- [19] M.S. El-Aasser, M.A. Awan, V.L. Dimonie, *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 34, **1996**, S. 2633-2649
- [20] M.S. El-Aasser, M.A. Awan, V.L. Dimonie, *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 34, **1996**, S. 2651-2664
- [21] R.P. Quirk, Jungahn Kim, Seo Young Jeong, Kwang Ung Kim, Young Hye Ahn, *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 34, **1996**, S. 3277-3288
- [22] Jungahn Kim, Hyo Jin Kim, Hyeonsoo Ryu, Keon Hyeong Kim, Soonjong Kwak, Seung Sang Hwang, Kwang Ung Kim, *Korea Polymer Journal*, Vol. 7, No. 1, **1999**, S. 64-71
- [23] V.I. Eliseeva, S.S. Ivanchev, S.I. Kuchanov, A.V. Lebedev, *Emulsion Polymerization and its Applications in Industry*, Consultants Bureau, New York, **1981**
- [24] I. Piirma, *Emulsion Polymerization*, Academic Press, New York, **1982**
- [25] M. Munzer, E. Trommsdorff, *Polymerization Processes: Polymerizations in Suspension*, Wiley, New York, **1977**
- [26] E. Farber, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Suspension Polymerization*, Bd. 13, Interscience, New York, **1970**
- [27] D.C. Blackley, *Emulsion Polymerization: Theory and Practice*, Applied Science, London, **1975**
- [28] K.E.J. Barrett, H.R. Thomas, *J. Polym. Sci. A-1*, 7, **1969**, S. 2621ff
- [29] M.D. Croucher, M. A. Winnik, *Scientific Methods for the Study of Polymer Colloids and their Applications*, Kluwer Academic, Boston, **1990**
- [30] A.J. Paine, W. Luymen, J. McNulty, *Macromolecules*, 22, **1990**, S. 3104ff
- [31] Y.G. Yuan, G. Kalfas, W.H. Ray, *Macromol. Chem. Phys.*, C31 (2&3), **1991**, 215ff
- [32] G.B. Stampa, *J. Appl. Pol. Sci.*, Vol. 14, **1970**, S. 1227-1233
- [33] J.V. Dawkins, G. Taylor, *Polymer Colloids II: Anionic Dispersion Polymerization and Dispersion Properties*, Plenum Press, New York, **1980**, S. 447-456
- [34] K.E.J. Barrett, *Dispersion Polymerization in Organic Media*, Wiley, New York, **1975**
- [35] L.H.jr. Peebles, *Molecular Weight Distributions in Polymers*, Interscience Publishers, New York, **1971**

-
- [36] D.J. Plazek, E. Riande, H. Markovitz, N. Ragupathi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **17**, **1979**, S. 2189ff
- [37] J. Schurz, *Physikalische Chemie der Hochpolymeren*, Springer Verlag, Berlin, **1974**
- [38] E.W. Fischer, *Kolloid*, **160**, **1958**, S. 120-141
- [39] R.H. Ottewill, T. Walker, *Kolloid Polym.*, **227**, **1968**, S. 108-116
- [40] M.W. Thompson, R. Buscall, T. Corner, J.F. Stageman, *Polymer Colloids*, Elsevier, New York, **1985**
- [41] D.H. Napper, *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersion*, Academic Press, New York, **1983**
- [42] Q.C. Wang, K. Hosoya, F. Sevec, J.M.J. Frechet, *Anal. Chem.*, **62**, **1992**, 1232ff
- [43] E. Bayer, *Angew. Chem.*, **30**, **1991** S. 113ff
- [44] T.F. Warren, D.B. Rickey, S.C. Rama, S. Chandran, H. Babu, M. Hassanein, S. Sanjay, H. Turk, H. Yu, W. Zhu, E.S. Daniels, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser, *Polymer Latexes: Preparation, Characterization and Applications*, ACS Symposium Series, Vol. 492, ACS, Washington D.C., **1992**, S. 488ff
- [45] A.J. Backhouse, *J. Coating*, **54**, **1982**, S. 693ff
- [46] R. Pelton, F. Candau, R.H. Ottewill, *Scientific Methods for the Study of Polymer Colloids and Applications*, ASI Ser. C. Vol. 303, Kluwer Academic, Netherlands, **1990**, S. 493ff
- [47] A.A. Korotkov, N.N. Chesnokova, *J. Polym. Sci. USSR*, (engl. transl.), **2**, **1961**, S. 284-298
- [48] A.F. Johnson, D.J. Worsfold, *Makromol. Chem.*, **85**, **1965**, S. 273-279
- [49] R. Zelinski, C.W. Childers, *Rubber Chem. Technol.*, **41**, **1968**, S. 161-181
- [50] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, **74**, CRC Press, London, **1994**
- [51] L. Janko, *Dissertation*, Essen, **1997**
- [52] L. Janko, *Diplomarbeit*, Russische Chemisch-Technologische Universität "D.I. Mendelejew", Moskau, **1994**
- [53] H.W. Siesler, *Revue De L'Institut Francais Du Pétrole*, Vol. 48. No 3, **1993**, S. 223-237

- [54] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy, Methods and Applications*, VCH, Weinheim, **1995**
- [55] I. Tausendfreund, *Diplomarbeit*, Essen, **1998**
- [56] H. Gilman, A.H. Haubein, *J. Am. Chem. Soc.* 66, **1944**, S. 1515

15 Anhang

15.1 Bezugsquellen für die verwendeten Chemikalien

Butan, Flüssiggas, Messer Griesheim, Gehalt >99%

Butadien, Flüssiggas, Messer Griesheim, Gehalt >99%

Pentan, technische Ware, SDS, Gehalt >95%

Pentan, p.A. Ware, Fluka, Gehalt >99%

Hexan, p.A. Ware, Fluka, Gehalt >99%

Heptan, p.A. Ware, Fluka, Gehalt >99%

Styrol, technische Fassware, BASF AG

sec-Butyllithium in Hexan, Fluka, Gehaltsbestimmung durch Doppeltitration nach Gilman und Haubein^[56]

Dynasylan F 8261 [Triethoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)silan], Degussa-Hüls, Gehalt >98%

Die erforderlichen Reinigungsprozeduren werden an entsprechenden Stellen der Arbeit beschrieben.

15.2 Analytik

Sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten REM und TEM Untersuchungen wurden am

Institut für Kunststoffverarbeitung

Industrie und Handwerk an der Rhein.-Westf. Technischen Hochschule Aachen
Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung

von Herrn Dipl.-Ing. Elmar Jansen durchgeführt.

Rasterelektronenmikroskop (REM)

Firma: Zeiss

Gerät: DSM 960A

Spannung: 15 kV

Probenoberflächen wurden vergoldet

Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Firma: Zeiss

Gerät: EM 900

Spannung: 80 kV

Die Proben wurden in Epoxidharz eingebettet, auf 90 nm geschnitten und mit OsO₄ kontrastiert.

Sowohl die GPC als auch die ¹H-NMR-Analysen wurden an der

Universität GH Essen

durchgeführt.

Gelpermeationschromatografie (GPC)

Pumpe: Knauer 64

Fluß: 1,0 mL/min (Einstellung)

Injektor: Knauer

Detektor: Knauer Differentialrefraktometer/Viscometer

Eluent: Chloroform p.a., Baker (Additiv: 0,8% Ethanol)

Temperatur: 30,0°C

Druck: 5 - 10MPa (normal), 16MPa maximal

Säulen: MZ Sdplus, 1816263 - 5, 5µm, 300/8mm, 14MPa, linear 100 - 2.000.000 g/mol

Theoretische Bodenzahl (Tangentenmethode, Basislinie): N = 61500 (/1000mm)

DIN 55672 : N = 68200 (/1000mm)

Kalibrierung mit Poly(styrol)standards

¹H-NMR Spektroskopie

Gerät: Gemini 200 (Varian)

Messfrequenz: 200MHz

Lösungsmittel: Deutero-Chloroform

Polymermasse: 150mg